

# SPECTRALANALYTISCHE UNTERSUCHUNG DES ARGONS

VON

J. M. EDER UND E. VALENTA.

(Gilt 3 Sätzen.)

(VORGELGT IN DER SITZUNG AM 11. JUNI 1896.)

In der Abhandlung »Argon, ein wesentlicher Bestandtheil der Atmosphäre«, worin Lord Rayleigh und William Ramsay die Entdeckung dieses neuen Körpers zuerst bekannt gaben, wurde auch des charakteristischen spectralanalytischen Verhaltens von Argon Erwähnung gethan.<sup>1</sup>

Gleichzeitig veröffentlichte W. Crookes<sup>2</sup> seine Untersuchungen über »das Spectrum des Argons«, bestimmte die Wellenlängen von beiläufig 200 Spectrallinien und kam zu dem Ergebnisse, dass »er kein anderes Gas, auch keinen Dampf finden könne, die ein dem Argon gleiches Spectrum gezeigt hätten.« Soweit die Spectraluntersuchung entscheiden kann, muss der Ausspruch gethan werden, dass Lord Rayleigh und Professor Ramsay (durch die Entdeckung des Argons) ein, wenn nicht zwei Glieder der Familie der Elemente hinzugefügt haben.«

In der That kann aus dem spectralanalytischen Befunde die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das Argon ein eigenthümlicher, von den anderen bekannten Elementen charakteristisch verschiedener Körper sei, und die Spectralanalyse lieferte den positiven Nachweis, dass das Argon ein neues Element oder vielleicht ein Gemische zweier solcher Elemente darstelle.

W. Crookes entdeckte auch die Existenz zweier unter sich verschiedener Spectren des Argons. Das eine derselben entsteht, wenn man den Funken eines Ruhmkorff'schen Inductoriums (ohne Leydenflaschen) durch eine bei circa 3 mm Druck gefüllte Argonröhre schlagen lässt; die Capillare der Röhre leuchtet dabei glänzend roth und gibt ein eigenthümliches Spectrum, welches von Crookes der Einfachheit halber als »rothes« Argonspectrum bezeichnet wird.

Bei Verminderung des Druckes im Rohre und Einschaltung einer Leydenflasche in die Secundärleitung ändert sich die Farbe in der Capillare und geht in ein brillantes Stahlblau über; dieses Spectrum, welches von Crookes als »blaues Argonspectrum« bezeichnet wird, zeigt fast vollständig verschiedene Linien. Crookes sagt: »Es ist nicht leicht, die blaue Farbe und das betreffende Spectrum vollständig frei vom »rothen« zu erhalten. Das »rothe« Spectrum erhält man leicht, wenn man einen grossen Ruhmkorff anwendet und denselben mit einem Strome von 3 Ampère und 6 Volt speist; dann zeigt das

Spectrum keine Neigung in das blaue überzugehen.» Die blaue Farbe erhält man mit einer grossen Spirale, wenn letztere von einem Strome von 3.84 Ampère und 11 Volt gespeist wird und eine Flasche von 50 Quadrat Zoll Oberfläche eingeschaltet ist.» Mit einer kleinen Spirale kann man eine sehr schöne blaue Farbe erzielen, wenn man eine dreizellige Grove'sche Batterie, eine Leydenflasche von 120 Quadrat-Zoll Oberfläche und einen schnellen Unterbrecher anwendet. Es scheint, dass eine niedrige elektromotorische Kraft (Funke von 3 cm Länge) erforderlich ist, um die rothe, und ein sehr heisser Funke, um die blaue Farbe hervorzubringen.»

Crookes hatte in dem blauen Spectrum 119 und in dem rothen 80, zusammen 199 Linien gezählt; davon hält er 26 Linien beiden Spectren für gemeinsam. Tafel I gibt eine Reproduction der von Crookes gelieferten Zeichnung der beiden Argonspectren.

Wie man sieht, ist das spectralanalytische Verhalten des Argons ein ganz charakteristisches. Es ist zweifelhaft, wie man diese verschiedenen Spectren einander zu ordnen soll und aus diesem Grunde, sowie behufs der Identificirung des Argons in fremden Gasgemischen (Gasausströmungen aus der Erde, aus Quellen, aus Mineralien etc.) erscheint eine genaue Kenntniss des Argonspectrum von Werth. Die ausgezeichneten Spectralbeobachtungen von Crookes, welche den Charakter des bauen und rothen Argonspectrum vortrefflich wiedergeben, sind mittels Apparaten von relativ geringer Dispersion (Quarzspectrographen) vorgenommen, so dass die Wellenlängen nur einen mässigen Grad von Genauigkeit erreichen (häufig Fehler von  $\pm 1$  ÅF. und darüber).

S. Friedländer hat später mittels eines Spectralapparates à vision directe von mässiger Dispersion und eines starken Ruhmkorff'schen Inductors eine Anzahl Spectrallinien oculariter bestimmt und Zahlen gefunden, welche den Crookes'schen Bestimmungen an Genauigkeit nachstehen, wohl hauptsächlich deshalb, weil eben der verwendete Spectralapparat eine noch geringere Dispersion als jener, welchen Crookes verwendete, besass.

Friedländer<sup>1</sup> führt eine Anzahl von Argonlinien, welche mit den Crookes'schen, sowie mit unseren Beobachtungen insoweit übereinstimmen, dass man (in Erwägung der grossen Beobachtungsfehler-grenze bei Friedländer, welche eine Angström'sche Einheit übersteigt) annehmen kann, dass die Friedländer'schen mit den von Crookes und von uns gemessenen Linien identisch sind. Die Friedländer'schen Zahlen der Wellenlängen des Argons sind weniger vollständig als die Crookes'schen und machen wohl keinen Anspruch darauf, genaue Werthe von Wellenlängen zu repräsentiren.

Professor H. Kayser<sup>2</sup> verdanken wir die Erweiterung unserer Kenntnisse der genauen Wellenlängen eines Bezirkes des Argonspectrum, indem er in seiner Abhandlung sehr genaue Wellenlängenmessungen von  $\lambda = 3455.291$  bis  $\lambda = 5145.659$  mittheilt. Da sich diese Messungen nur auf den einen Theil des blauen Argonspectrum beziehen und einen Gasdruck (von 2.2 mm, bei welchem das blaue Argon-spectrum besonders gut hervortritt) zum Gegenstande habe, so sahen wir uns Ende 1895 veranlasst, eine

<sup>1</sup> Zeitsch. f. physik. Chemie 1896, XIX S. 662.

<sup>2</sup> Chem. News, 30. August 1895, Bd. 72, S. 99. — Eine spätere ausführlichere Mittheilung Prof. Kayser's: »Über die

Spektrum des Argons« erfolgte in den Sitzungsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin am 7. Mai 1896 (Bd. XXIV). Diese Abhandlung gelangte erst zu einem späteren Zeitpunkt (Mitte Juni) durch freundliche Zusage durch Herrn Prof. Kayser in unsere Hände, nachdem wir unsere Abhandlung bereits der kais. Akad. d. Wiss. in Wien übergeben hatten. Andererseits kannte Prof. Kayser nur unsere älteren vorläufigen Mittheilungen über das Argonspectrum, in welchem wir die verschiedenen Argonspectren noch nicht getrennt hatten, was wir mittlerweile sehr eingehend und sorgfältig durchgeführt haben. Einzelne Bezirke, namentlich im ersten Argonspectrum, haben wir mit unserem höchstarken Gitter durchforschen können, während das Kayser'sche Gitter mit langem Focus in Folge zu langer Belichtungszeiten dies mehrfach nicht gestattete. Die Vorzüglichkeit der Kayser'schen Messungen ist bekannt. Bezüglich der Übereinstimmung unserer Messungen mit jenen äussert sich Prof. Kayser (a. a. O.): »Vergleicht man meine (Kayser's) Messungen mit denen von Eder und Valenta, so zeigt sich eine sehr erfreuliche Übereinstimmung, da die Differenzen meist nur wenige Hundertel einer A. E. betragen, was wohl die äusserste erreichbare Genauigkeit für ein Gitter von kurzem Krümmungsradius ist, wie es Eder und Valenta benützten. Bei Crookes sind die Fehler viel grösser, sie erreichen mehrere Angström'sche Einheiten.« — Die Messungsergebnisse der Kayser'schen letzten Abhandlung über Argon haben wir nachträglich (gelegentlich der Correcturvornahme) in unsere Tabellen eingeschaltet, um die Möglichkeit des vollständigen Vergleiches zu geben; denn in der späteren Abhandlung wurden einige Zahlenangaben der älteren Publication Kayser's von demselben rectificirt.

vollständige Neu beobachtung des Argonspectrums unter verschiedenen Versuchsbedingungen vorzunehmen und zwar vom sichtbaren Theile bis zum äussersten Ultraviolett. Unsere Überzeugung von der Nothwendigkeit einer derartigen Neubestimmung wurde dadurch bestärkt, dass wir schon zu Beginn unserer Untersuchung neue Ergebnisse bezüglich des rothen Argonspectrums fanden und in der Folge nebst dem »rothen« und »blauen« noch ein drittes bis dahin gänzlich unbekanntes »weisses« Argonspectrum, an dem wir ganz besondere Phänomene beobachteten.

Hierüber veröffentlichten wir bereits vor längerer Zeit zwei »vorläufige Mittheilungen«<sup>1</sup>. Das von uns untersuchte Argon verdanken wir der Freundlichkeit Lord Rayleighs, welcher uns eine zur Füllung der zahlreichen Plücker'schen Röhren hinlängliche Menge von ihm selbst dargestellten reinen Argons zusandte.<sup>2</sup> Dasselbe wurde von Herrn Götze in Leipzig in die von uns auf Grund von Vorversuchen construirten, eigens geformten Vacuumröhre gefüllt, und zwar bei verschiedenem Drucke (0.1 bis 20 mm). Die Elektroden in den Röhren bestanden theils aus Platin, theils aus Aluminium, welches letztere sich bei unseren Versuchen besser bewährte.<sup>3</sup> Unsere spectralanalytischen Versuche wurden mittels eines vorzüglichen Rowland'schen Concavgitters (von Breashey in Alleghany) ausgeführt, und zwar in jener Anordnung, wie wir dieselbe in unserer Abhandlung: »Über die Spectren von Kupfer, Silber und Gold«<sup>4</sup> genau beschrieben haben. Zum Studium des äussersten Ultravioletts bedienten wir uns des Quarzspectrographen, welcher für die kurzwelligen Strahlen leistungsfähiger, als unser Gitter ist. Selbstverständlich arbeiteten wir mit Quarzverschluss, sobald die Röhren zur Untersuchung des äusseren Ultravioletts verwendet wurden, während wir für von den Bezirk Orangeroth zu Beginn des Ultraviolett uns zugeschnitzener Glasröhren (Plücker'scher Röhren) bedienten. Die Form der Vacuumröhren für unsere Versuche war eine andere als jene, welche gewöhnlich verwendet wird.

Wir haben bei anderen Gelegenheiten darauf hingewiesen, dass die Form der Vacuumröhren für gewisse Specialbeobachtungen eine Hauptbedingung des Erfolges ist,<sup>5</sup> und wir wählen daher auch hier für die Beobachtung der der Glühlicht- und Capillarescheinungen nach zahlreichen Vorversuchen eine besondere Form der Argonröhren, welche in Fig. 1 (in  $\frac{1}{2}$  natürlicher Grösse) abgebildet ist.

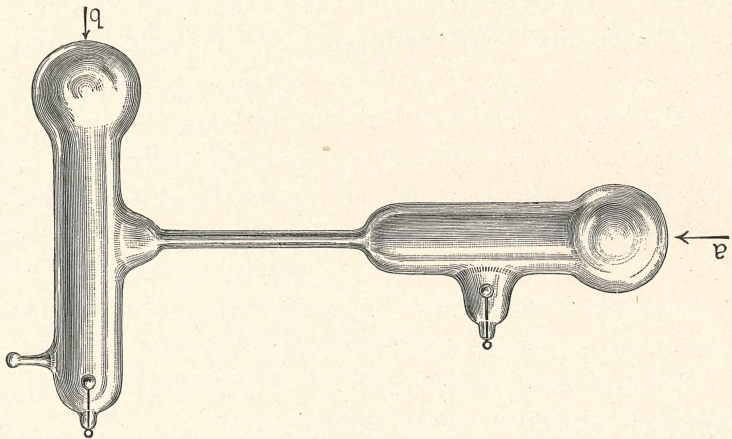


Fig. 1.

Das eine Ende der Röhre gestattet die bequeme Longitudinalansicht des Lichtes in der Capillare (in der Richtung von a), während in der Richtung von b das Glühlicht sich sehr schön beobachten lässt, wenn man das Capillarlicht durch einen Schirm abhält. Wir photographirten das Argonspectrum mittels des Gitterspectrographen vom orangegelben Theile bis Ultraviolett, soweit dies unter Anwendung von Glasröhren (mit Rücksicht auf die Absorption der brechbareren

<sup>1</sup> Die erste derselben wurde am 24. October 1895 der Wiener kais. Akademie d. Wissenschaften vorgelegt (Eder und Valenta »Über das rothe Spectrum des Argons«, Akademie-Anzeiger Nr. XXI), die zweite am 19. December 1895 (Eder und Valenta »Über die verschiedenen Spectren des Argons«, Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. mathem.-natur. Cl. Bd. 104, Abthl. II a, December 1895).

<sup>2</sup> Nach Abschluss der vorliegenden Abhandlung erhielten wir auch von Dr. Bamberger (k. k. technische Hochschule in Wien) ein aus Gas-Auströmungen aus einem Teiche in Perchtoldsdorf bei Wien abgeschiedenes »Argongas«, welches wir spectralanalytisch untersuchten und mit dem Rayleigh'schen identisch fanden (Sitzber. d. Akad. der Wissensch. Wien, 9. Juli 1896).

<sup>3</sup> Das Platin zeigte im Argonröhre besonders starke elektrische Verdampfungsecheinungen.

<sup>4</sup> Denkschriften der kais. Akad. der Wissensch., 1896. Bd. LXIII, S. 3.

<sup>5</sup> Eder und Valenta. Über die verschiedenen Spectren des Quecksilbers 1894. Denkschriften der kais. Akad. der Wissensch.

Strahlen im Glase) thunlich war, während wir das Argon in Röhren mit Quarzverschluss mittels des Quarzspectrographen untersuchten und auf diese Weise das äusserste Ultraviolett bei  $\lambda = 2000$  verfolgen und mit besonders grosser Deutlichkeit bis  $\lambda = 2050$  photographiren konnten, so dass nunmehr gegen tausend Argonlinien sichergestellt sind.

Während Crookes nach der Linie  $\lambda = 2438$  nur mehr eine einzige stärker brechbare Linie  $\lambda = 2246$  fand, waren wir durch unsere Versuchsanordnung im Stande, das prächtige, scharf gezeichnete Linienspectrum des Argons im Ultraviolett (bei Flaschenfunken und  $2\text{ mm}$  Druck) genau zu messen und die Wellenlängen von mehr als 150 Linien zu bestimmen. (Siehe die Tabelle). Unsere Messungen wurden stets auf Rowlands Normalspectrum reducirt. Im weniger brechbaren Theile bezogen wir die Messungen auf Gold:  $\lambda = 5837.69, 4811.57$ ,

„ Eisen:  $5615.88, 5686.99, 5447.13, 5371.73, 5233.12, 5064.76, 4920.69$ ,

„ Cadmium:  $4800.09, 4678.37$ ,

„ Eisen:  $4528.80, 4415.29, 4260.65, \begin{cases} 4250.95, \\ 4250.29, \end{cases} \begin{cases} 3841.20, \\ 3840.58, \end{cases} \begin{cases} 3306.48, \\ 3306.12, \end{cases}$

$3648.00, 3570.25, 3466.01, \begin{cases} 3306.48, \\ 3306.12, \end{cases}$

Wir wählten die Rowlands'schen neuerdings mit grosser Sorgfalt revidirten Zahlen an Stelle der Kayser- und Runge'schen, obwohl dieselben unter sich sehr wenig differiren (höchstens  $0.07\text{ A. E.}$ ); der Grund, warum wir uns hierfür entschieden, liegt darin, dass Rowland diese Linien für sein Normalsonnenspectrum benützt hat und Kayser<sup>1</sup> selbst in seiner jüngsten Arbeit: »Über einen Bezirk im blauen Argonspectrum« sich auf Rowland's »Standards« der Eisenlinien bezog. Für das brechbarste Ultraviolett wählten wir das Funkspectrum des Kupfers als Bezugsspectrum, und zwar mit den in unserer Abhandlung<sup>2</sup> angegebenen Zahlenwerthen.

Auch behielten wir die von uns in unseren früheren Publicationen angewandte englische Bezeichnung der Intensität der Linien (von 1 bis 10) bei, wie selbe in Watt's »Index of Spectra« gebräuchlich ist und neuester Zeit auch von Kayser (a. a. O.) acceptirt wurde.

#### Existenz dreier verschiedener Spectren des Argons.

Das reine Argon zeigt in Plücker'schen Röhren je nach der Verdünnung des Gases und der Art der elektrischen Entladung mehrere Spectren, wovon Crookes zwei entdeckt hatte, während wir noch ein drittes Spectrum des Argons auffanden. Die verschiedenen Spectren des Argons sind:

1. Das Spectrum der roth leuchtenden Capillare (rothes Argonspectrum nach Crookes), welches typisch in Argonröhren von 2 bis  $5\text{ mm}$  Druck beim Durchschlagen des Ruhmkorfffunken ohne Flaschen auftritt. Wir wollen es das erste Spectrum des Argons nennen.

2. Das Spectrum der blau leuchtenden Capillare (das »blaue« Argonspectrum nach Crookes) tritt am reinsten in Argonröhren von 1 bis  $2\text{ mm}$  Druck auf, wenn ein kräftiger Flaschenfunke verwendet wird. Wir wollen es das zweite Spectrum des Argons nennen.

3. Ausser den beiden erwähnten Argonspectren fanden wir noch ein drittes (s. oben), welches entsteht, wenn man sehr grosse Condensatoren mit einem kräftigen Inductorium und starken Strömen in der Primärspule des Inductoriums zur Anwendung bringt. Unter diesen Umständen erhielten wir (namentlich bei 15 bis  $20\text{ mm}$  Druck) eine glänzende weisse Lichterscheinung in der Capillare. Bei geringem Drucke von 2 bis  $10\text{ mm}$  ist das dritte Spectrum dadurch von den anderen unterschieden, dass manche Linien des »blauen« Argonspectrums darin heller werden, während andere schwächer auftreten und neue Linien hinzukommen.

Das »rothe« Argonspectrum verschwindet dabei in Röhren mit niedrigem Drucke spurlos, in solchen von höherem Drucke aber bleibt es partiell bestehen. Bei  $20\text{ mm}$  Druck strahlt unter diesen Umständen die

<sup>1</sup> »The blue Spectrum of Argon«, Chem. News 1895, S. 99.

<sup>2</sup> Eder und Valenta. »Über die Spectren von Kupfer, Silber und Gold.« Denkschriften der kais. Akad. der Wissensch. LXXIII. Bd., 1896.

Capillare ein blendend weisses Licht aus, welches ein sehr merkwürdiges, für die Spectralanalyse principiell höchst wichtiges spectroscopisches Verhalten zeigt. Die scharfen Linien des Spectrums verbreitern sich grösstentheils sehr stark, zum kleinen Theile bleiben sie scharf. Viele der Linien bleiben hiebei in völliger Coincidenz mit Linien des blauen oder rothen Argonspectrums, aber einzelne Gruppen von Linien zeigen eine Verschiebung gegen Roth (durchschnittlich um vielleicht  $\frac{1}{2}$  bis 1 A. E.), obschon ihre Zusammengehörigkeit zu correspondirenden scharfen Linien des »blauen« Argonspectrums augenscheinlich vorliegt. Bei manchen Linien findet eine einseitige Verbreiterung statt, so dass durch dieses Phänomen die erwähnte Verschiebung für eine scheinbare gehalten werden könnte. Dagegen sind bei vielen Linien die Verschiebungen um so vieles grösser als die Verbreiterungen, dass man gezwungen ist, eine wahre und wirkliche Verschiebung dieser Linien, respective Änderung der Wellenlängen anzunehmen, welche durchaus nicht unbedeutend ist, wenigleich man von vorneherein nicht zu dieser Annahme geneigt sein mag.

Den Grund, wesshalb diese Verschiebungen nur einen Theil der Linien treffen, können wir derzeit nicht angeben, jedoch besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen und dem in den Röhren herrschenden Druck, sowie der Art der elektrischen Entladung und der Temperatur in denselben.

Arbeitet man mit Argonröhren, in denen ein geringer Druck ( $\frac{1}{10}$  bis 2 mm) herrscht, so ergibt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass beim stundenlangen Durchschlagen des Funkens, wenn derselbe kräftig genug ist, allmählig das rothe Argonspectrum zurücktritt und mehr und mehr Linien des blauen Argonspectrums auftreten; bei Röhren von  $\frac{1}{10}$  mm Druck zeigt sich anfangs ganz deutlich das rothe Argonspectrum, wenigleich es auch schon Linien des blauen Spectrums enthält — nach 1 bis 2 Stunden verliert sich aber das rothe Argonspectrum, indem augenscheinlich ein Theil des Argons, sei es durch Absorption eines eventuell vorhandenen fremden Bestandtheiles oder des Argons selbst durch die Aluminiumelektroden unter dem Einflusse des Funkens verschwindet.

Wir wollen an dieser Stelle erwähnen, dass wir das Spectrum des Glimmlichtes an den Elektroden im Inductionsfunken mit und ohne Leydenerflaschen studierten und constatirten, dass die Erscheinungen im weiten Theile des Rohres nicht identisch mit denjenigen in der Capillare sind. Ferner stellten wir fest, dass (wenigstens für den Bezirk  $\lambda = 4806$  bis 3285) das Glimmlicht am positiven und negativen Pol bei Einhaltung sonst analoger Versuchsbedingungen identisch ist und somit die dem Stickstoff charakteristischen Polerscheinungen beim Argon fehlen.

Trotzdem wir mehrfache und vorzüglich definite Spectrumphotographien des Polglimmlichtes, welches sich übrigens nur sehr schwer photographiren lässt, erhielten, konnten wir doch niemals eine Bestätigung der Angaben von Crookes finden, dass das rothe Argonspectrum durch den positiven, das blaue durch den negativen Pol bedingt sei.

Wir wollen die einzelnen Spectralerscheinungen auf Grund unserer Beobachtungen nunmehr eingehender beschreiben.

### Das Spectrum der roth leuchtenden Capillare (»rothes« Argonspectrum) oder das erste Spectrum des Argons.

Das »rothe« oder erste Argonspectrum entsteht im Allgemeinen in Plücker'schen Röhren bei mässig niedrigem Drucke und Verwendung eines Ruhmkorff'schen Inductoriums ohne Leydenerflaschen. Bei sehr niedrigem Drucke entstehen unter diesen Verhältnissen Mischspectren des ersten und zweiten Argonspectrums.

Wir arbeiteten gewöhnlich bei einem Drucke von 5 mm, um das reine »rothe« Argonspectrum zu erhalten und speisten unseren Ruhmkorff mit einer mässigen Accumulatoren-Batterie. Es leuchtet dann die

Capillare schön roth, wenn auch weniger hell als bei 2 mm Druck, in welch letzterem Falle eine Beimischung des zweiten Argonspectrums bereits deutlich zu bemerken ist.

Das rothe (erste) Argonspectrum tritt mit steigendem Drucke immer deutlicher hervor (wenigstens bis 20 mm), wenn auch die Gesammthelligkeit mit steigendem Drucke sinkt; das blaue (zweite) Argonspectrum tritt dagegen immer mehr zurück; während es bei 1 bis 5 mm Druck (insbesondere bei 2 bis 2.5 mm) sehr leicht ist, durch Einschalten von 1 bis 2 Leydenerflaschen und Anwendung starker Ströme das rothe Argonspectrum zum Verschwinden zu bringen, dass nur mehr das typische zweite (blaue) Argonspectrum übrig bleibt, tritt bei höherem, z. B. 5 bis 20 mm Druck das Gegentheil ein. Es ist in diesem Falle schwierig oder unmöglich, das typische zweite Argonspectrum rein zu erhalten und das Einschalten von grossen Leydenerflaschen, sowie die Verwendung von starken Strömen lässt die charakteristischen Linien des rothen Argonspectrums nur in vermindelter Helligkeit auftreten, anstatt (wie dies bei niederem Drucke der Fall ist) dieselben gänzlich oder grösstentheils zurückzudrängen und neben dem rothen Argonspectrum treten noch viele Linien auf, welche dem blauen Argonspectrum angehören, so dass ein Mischspectrum entsteht. Auf diese Weise scheint es erklärlich, dass Schuster bei Flaschenfunkenentladungen in Argon bei Atmosphärendruck die rothen Linien  $\lambda = 6965$  und  $7056$  (allerdings schwach) sah, während sie bei grosser Verdünnung (1 bis 3 mm) verschwinden, wenn Leydenerflaschen eingeschaltet werden und nur im Funken ohne Flaschen äusserst charakteristisch hervortreten. Bei abnehmendem Drucke in den mit Argon gefüllten Röhren nimmt anfangs von 20 mm bis 3 mm Druck und Anwendung des Inductionsfunkens ohne Flaschen die Helligkeit der roth leuchtenden Capillare zu. Bei einem Drucke von 1 bis 2 mm erscheint (in Übereinstimmung mit den Angaben von Crookes) das grösste Leuchten und das hellste rothe Licht. Dieses hielt an, schreibt Crookes, während die Entleerung weiter fortschritt, bis bei einem Drucke von  $\frac{1}{2}$  mm blaue Lichtstreifen erschienen. Bei  $\frac{1}{4}$  mm Druck war die Farbe des glühenden Gases rein blau und das Spectrum zeigte keine Spur mehr von dem rothen Lichte. Die von Crookes gegebene Schilderung stimmt mit unseren Beobachtungen in der Hauptsache überein, jedoch verschwand bei unseren Versuchen mit abnehmendem Druck (unter  $\frac{1}{4}$  mm) das rothe Argonspectrum nicht spurlos, sondern wir beobachteten (bei Funken ohne Flaschen) auch bei noch niedrigerem Drucke ( $\frac{1}{10}$  mm) jedesmal in den nunmehr dominirend auftretenden blauen Argonspectren restliche Fragmente des ersten («rothen») Argonspectrums; da aber bei diesen Versuchen die weniger brechbaren Linien ( $\lambda = 7056$  und  $\lambda = 6965$ ) mit sinkendem Drucke zuerst verblissen und nur einige der blauen, violetten und ultravioletten Linien des ersten Spectrums übrig blieben, welche auch schon nach viertelstündiger Einwirkung des Funkens allmählig verblissen, so ist es begreiflich, dass sie sich leicht der Beobachtung entziehen können.

Das plötzliche Uebergehen des ersten in das zweite Argonspectrum durch Ein- und Ausschalten von Leydenerflaschen bei den Funkenentladungen des Ruhmkorff'schen Inductoriums kann als Versuchsversuch und zum Nachweise von Argon am besten mit Röhren, in denen das Gas unter einem Drucke von 1 bis 2 mm steht, demonstirt werden. Bei höherem Drucke (von 3 bis 20 mm) bleibt das erste Argonspectrum immer deutlich, wenn auch weniger hell und verschwindet beim Einschalten von einer kleinen Flasche (also im zweiten Spectrum) nicht, ja sogar dann nicht, wenn Oelcondensatoren mit grosser Oberfläche eingeschaltet und äusserst starke Funkenentladungen erzeugt werden; es ist demzufolge auch im dritten Spectrum bei hohem Drucke vorhanden, wenn auch weniger auffallend, weil daneben ein äusserst helles continuirliches orangerothes Spectrum auftritt.

Das sichtbare Spectrum des Argons ist sehr charakteristisch. Die weniger brechbaren rothen Argonlinien  $\lambda = 7056$  und  $6965$  sind im sichtbaren Theile auffallend. Lord Rayleigh und Ramsay<sup>1</sup> bemerken: »Diese Linien können das Gas, wenn es auf diese Weise optisch geprüft wird, gut identifiziren.« Wir haben diese Linien in Vacuumröhren jederzeit gut beobachten können und da sie die Eigenthümlichkeit besitzen, beim Einschalten von Leydenerflaschen sofort zu verschwinden (sobald der Druck entsprechend war, d. i.

<sup>1</sup> Zeitschrift f. physikal. Chemie 1895, S. 360.

besonders 2 bis 5 mm), so sind dieselben wohl nicht leicht zu erkennen. Ferners fällt selbst, wie Lord Rayleigh und Ramsay gefunden haben, bei Apparaten mit kleiner Dispersion eine breite, gelbe Linie auf (nach unserer Bestimmung  $\lambda = 6032$ ), welche brechbarer als die Natriumlinie ist, ferner 5 glänzende grüne Linien<sup>1</sup> (siehe die Tabelle), eine blaue oder blauviolette Linie ( $\lambda = 4702$ ) und 5 starke, violette Linien. Alle diese Linien im ersten Argonspectrum beobachteten wir bei Röhren von 0.1 bis 20 mm Druck und konnten dieselben mit grösster Schärfe auf photographischem Wege mittels unseres Concavgitters bestimmen, und zwar mit grösserer Genauigkeit, als dies den Entdeckern des Argons und W. Crookes möglich war, welche mit prismatischen Apparaten von geringer Dispersion arbeiteten. Die rothen, soeben erwähnten Argonlinien treten sehr zurück und sind schwer zu sehen, wenn Flaschenfunken bei 760 mm (Atmosphärendruck) durch das Argongas schlagen, wie Professor Schuster angegeben hat.<sup>2</sup> Wir selbst hatten nicht soviel Argon zur Verfügung, um den Versuch Schuster wiederholen zu können und wir beschränkten uns daher auf die Untersuchung des Argons in Röhren mit  $\frac{1}{10}$  bis 20 mm Druck, wobei uns eine Reihe von interessanten Phänomenen entgegentrat.

Es ist schwer, genaue Angaben über das reine, unvermischte rothe Spectrum des Argons (rothes Spectrum) zu machen, weil selbst in jenen Fällen, wo man das Phänomen so viel als möglich von Linien des zweiten Argonspectrums freigemacht hat, immer noch gewisse Linien beiden Spectren gemeinsam sind, während allerdings die Abtrennung einer grossen Anzahl von Linien, welche nur dem einen oder dem anderen Spectrum zukommen, möglich ist. Wir versuchten diese Charakteristik des ersten und zweiten Argonspectrums, indem wir ersteres im Rohre von 5 bis 10 mm mit Funken ohne Flaschen, letzteres bei 0.1 bis 2 mm Druck im starken Flaschenfunken beobachteten. Die Resultate sind in unserer Tabelle der Wellenlängen des Argonspectrums wiedergegeben. Die Mischspectren treten bei sehr geringem Drucke auf, bei welchem sowohl mit als ohne Flaschen dieselben entstehen. Ferner bei einigen anderen Anlässen, welche im Texte weiters erörtert werden sollen.

#### Auftreten des ersten Argonspectrums bei Verwendung der Tesla'schen Ströme von hoher Spannung und Frequenz.

Da die Einschaltung von Leydenerflaschen in die secundäre Spule des Inductoriums das Auftreten so verschiedener Spectren beim Argon zur Folge hat, erschien es uns von Interesse, den Versuch mit hochgespannten Strömen mit hoher Wechselzahl, wie selbe bei Verwendung von Wechselstrom in der bekannten von Tesla zuerst benützten Anordnung unter Verwendung eines Oelcondensators und einer starken Inductionsspirale mit grossen Condensatoren und eingeschalteter Funkenstrecke erhalten werden. Der durch diese Anordnung und Verwendung eines Wechselstromes von 25 Amperes und 70 Volt in der Primärspule des ersten Transformators erzielte hochgespannte Strom der Oeltransformators gieng bei einem Drucke von 20 mm sehr leicht durch die Argonröhre und es zeigte diese Röhre dabei ein prachtvolles Lichtbüschel an den Elektroden von rein carminrother Farbe (etwa wie brennendes Cyan), das Licht der Capillare dagegen war röhlich weiss und ziemlich schwach, vielleicht schwächer als das Elektroden-glimmlicht, welches den weiten Röhrentheil bis zur Capillare erfüllte. Das lichtschwache Spectrum des

<sup>1</sup> Bei Einschaltung von Leydenerflaschen treten die 5 grünen Linien:  $\lambda = \begin{cases} 5145 \\ 5142, 5062, \\ 5017 \end{cases}$  { 5009, 4965, } { 4943 hell hervor,

lassen sich jedoch mit Prismenspectroskopen nur schwer als einfache Linien wahrnehmen; beim Ausschalten der Flasche treten diese Linien zurück und die dem ersten Spectrum charakteristischen grünen Linien (namentlich 5221 und 5187) werden heller (s. unsere Tabelle). — Verwechslungen mit den grünen Quecksilberlinien sind wohl nur bei Spectroskopen von sehr geringer Dispersion möglich (s. Eder und Valenta, Spectren des Quecksilbers. Denkschriften d. Wiener Akad. d. Wiss. 1894).

<sup>2</sup> Schuster findet unter dieser Bedingung folgende Hauptlinien im Argonspectrum (bei Atmosphärendruck) auftreten:  $\lambda = 4879, 4847, 4806, 4765, 4736, 4727$ . (Die Angaben sind auf unsere Wellenlängen des Argonspectrums reducirt worden, welche drei letzten Linien ein starkes charakteristisches Triplet im Blau geben und selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf, sowie wenn nicht viel Stickstoff da ist, noch zu sehen sind.)

Capillartisches wurde photographirt und zeigte bei 6 bis 12 stündiger Belichtungszeit ( $\lambda = 4806$  bis  $\lambda = 3285$ ) Linien mit besonders starker relativer Helligkeit und dies mag der Grund sein, weshalb die Farbe der Argonröhre bei Verwendung von Tesla'schen Strömen eine andere (mehr tiefrothe) ist, während die selben Röhre (20 mm Druck) mit gewöhnlichem inducirten Strom ohne Einschaltung von Leydenerflaschen wohl auch das rothe Spectrum geben, aber das Licht weniger stark roth gefärbt erscheint. — Die Tesla'schen Funkenentladungen scheinen Spectren zu geben, welche einer niedrigen Temperatur entsprechen.

### Veränderungen des Argonspectrums bei lange andauerndem Durchschlagen des Funkens. Allmähliges Verlassen des ersten Spectrums und stärkeres Hervortreten des zweiten Spectrums.

Wir liessen durch eine Argonröhre unter Anwendung von Aluminium-Electroden bei 2 mm Druck die kräftigen Funken eines grossen Ruhmkorff'schen Inductoriums während 5 bis 6 Tagen durchschlagen und fanden, dass nach dieser Zeit die Röhre nur mehr schwierig das rothe Argonspectrum gaben, während (selbst ohne die Einschaltung von Leydenerflaschen) schliesslich immer mehr und mehr das blaue Argonspectrum dominirt, und zwar derartig, dass besonders im sichtbaren Theile dieses überwuchernd auftritt und nur einige rothe und orange Linien des ersten Argonspectrums bleiben, obwohl die Farbe des Lichtes noch immer roth, wenn auch etwas bläulich erscheint. Rascher geht der Process des Verschwindens des ersten Argonspectrums bei 1 mm Druck vor sich (3 bis 3 Tage) bei 0.1 mm Druck sogar schon nach einigen Stunden, so dass man sich beeilen muss, mittels des lichtstarken Spectrographen das erste Argonspectrum festzuhalten, da dasselbe sehr bald dem zweiten Spectrum Platz macht. Die Wandlung tritt umso eher ein, je stärker der Funke genommen wurde.

Nachstehende Tabelle gibt eine Anzahl von Messungen der Spectrallinien, welche bei Verwendung eines Argonrohres von 0.1 mm Druck zu Beginn des Funkendurchschlagens und nach mehrstündigem Gebrauche auftreten. Im letzteren Falle kann man deutlich die Phänomene der eingetretenen grösseren Verdünnung (grüne Fluorescenz des Rohres in Folge Auftretens von Kathodenstrahlen) erkennen.

Daraus geht hervor, dass das 0.1 mm Rohr anfangs mit Ruhmkorff ohne Flasche das erste Argonspectrum zeigt, allerdings stark durchsetzt von Linien des zweiten Argonspectrums ungefähr wie im Rohr mit 2 mm Druck, wenn ein starker Flaschenfunke mehrere Stunden durch das Rohr schlagen gelassen wurde und dieses nun wieder zur Erzeugung des ersten Argonspectrums (ohne Leydenerflaschen einzuschalten) benutzt wird. Die Verdünnung im  $\frac{1}{10}$  mm Rohr nimmt nach mehrstündigem Gebrauche bedeutend zu; das Rohr zeigt, wie bereits gesagt wurde, eine starke, grüne Fluorescenz. Es wird also im Rohre ein Theil des Gasinhaltes absorbt. Dann fehlen oder sind nur mehr äusserst schwach sichtbar alle Linien des ersten Argonspectrums, es bleibt nur mehr das zweite (blaue) Argonspectrum übrig. Ob dies mit einer gleichmässig zunehmenden Verdünnung des gasinhalten des Rohres allein im Zusammenhang steht oder ob nur ein Bestandtheil des Rohrinhaltes absorbt wird und ein anderer Bestandtheil übrig bleibt, können wir nicht entscheiden.

### Das Spectrum der blau leuchtenden Capillare («blaues» Argonspectrum) oder das II. Spectrum des Argons.

Um das vollentwickelte zweite («blaue») Spectrum des Argons zu erhalten, arbeiten wir gewöhnlich mit Argonröhren von 2 bis 2.5 mm Druck; auch 1 mm Druck ist hierfür sehr gut geeignet. Der Ruhmkorff wird mit Gleichstrom der Electricitäts-Gesellschaft von 110 bis 220 Volt Spannung gespeist und der Funke wird durch Einschalten von ein bis zwei Leydenerflaschen verstärkt.

Die Capillare des Argonrohres leuchtet unter diesen Umständen blau und die Helligkeit ist durchschnittlich dreimal so gross als jene der Lichterschneidung, welche das rothe Argonspectrum liefert. Wird das Spectrum in 2 mm Röhren mit stärkstem Flaschenfunken (grosser Ruhmkorff, grosse Condensatoren, sehr starker Strom) erzeugt, so wird das Capillartisch intensiv hellblau, und dann tauchen neue Linien auf, welche in dem mit mässig starkem Flaschenfunken erzeugten normalen zweiten Argonspectrum fehlen,

Tabelle I.

Argongas, 0.1 mm Druck, ohne Leydenerflasche.

(Capillare longitudinal.)

Zu Beginn des Funken- durch- schlagens treten auf: (2 Stunden lang)	J.	Nach mehrstündigem Gebrauche	J.	Zu Beginn des Funken- durch- schlagens treten auf: (2 Stunden lang)	J.	Nach mehrstündigem Gebrauche	J.	Zu Beginn des Funken- durch- schlagens treten auf: (2 Stunden lang)	J.	Nach mehrstündigem Gebrauche	J.	Zu Beginn des Funken- durch- schlagens treten auf: (2 Stunden lang)	J.	Nach mehrstündigem Gebrauche	J.
4860	1	4806	1	4333	5	—	—	4013	3	4014	2	3588	4	3588	2
4765	1	—	—	4332	1	4332	1	3979	1	—	—	3582	3	3582	1
4736	2	4736	1	4331	3	4331	2	3974	1	—	—	3581	2	3581	1
4727	1	4727	1	4300	4	—	—	3968	1	—	—	3576	3	3576	1
4702	1	—	—	4277	2	—	—	3952	1	—	—	3561	2	3561	1
4658	1	—	—	4272	4	4272	2	3949	6	—	—	3559	3	3559	1
4628	1	—	—	4266	4	4266	2	3947	2	—	—	3546	4	3546	1
4609	4	4609	2	4259	5	—	—	3946	1	—	—	3545	4	3545	1
4596	1	—	—	4251	2	—	—	3944	2	—	—	3535	1	—	—
4589	3	4589	1	4228	1	4228	1	3928	3	3928	2	3514	3	3514	1
4579	2	—	—	4200	8	—	—	3892	1	—	—	3511	1	3511	1
4545	3	4545	1	4198	8	—	—	3875	1	—	—	3509	1	—	—
4522	2	—	—	4191	8	—	—	3868	2	3868	2	3491	5	3491	1
4510	4	—	—	4190	5	—	—	3850	—	3850	3	3476	2	3476	1
4481	1	4481	1	4182	3	—	—	3834	3	—	—	—	—	—	—
4431	2	4431	1	4164	3	—	—	3826	1	—	—	—	—	—	—
4430	3	4430	3	4158	5	—	—	2809	1	—	—	—	—	—	—
4426	4	4426	4	4152	2	—	—	3781	3	3781	1	—	—	—	—
4401	4	4401	3	4131	3	4131	1	3770	1	—	—	—	—	—	—
4400	1	4400	1	4104	4	4104	2	3766	1	—	—	—	—	—	—
4379	3	4379	2	4082	1	—	—	3765	3	3765	1	—	—	—	—
4376	1	—	—	4079	1	—	—	3763	1	3763	—	—	—	—	—
4371	3	4371	1	4076	1	—	—	3738	2	—	—	—	—	—	—
4370	3	4370	1	4072.58	5	—	—	3729	4	3729	3	—	—	—	—
4348	4	4348	3	4072.18	7	4072	3	3718	1	—	—	—	—	—	—
4345	—	—	—	4044	4	—	—	3649	2	—	—	—	—	—	—
4335	3	—	—	4043	2	4043	1	3606.69	4	—	—	—	—	—	—
				4043				3606.05	1	—	—	—	—	—	—

zum Beispiel:  $\lambda = 4488$ , die Gruppe 4182 bis 4172, 4065, 3800, 3795, 3391 (s. Tabelle) und andere von uns nicht speciell angeführte Linien, zum Beispiel in der Region  $\lambda$  3285 bis  $\lambda$  3400; jene Linien sind sogar eine Art Kriterium über die Art der Erregung der Röhren.

Bei sinkendem Drucke bei 0.1 mm bleibt das zweite Spectrum erhalten, die charakteristischen durch den Flaschenfunken hervorgerufenen Linien bleiben constant, wenn auch die Gesamthelligkeit mit sinkendem Drucke eine geringere wird (siehe die Tabellen). Dagegen ist unter sonst gleichen Verhältnissen bei steigendem Drucke das zweite Argonspectrum nicht mehr rein zu erhalten, sondern mengen sich in diesem Falle immer mehr die Linien des ersten Argonspectrums dem zweiten bei (siehe Tabelle III, Mischspectren).

Bei 20 mm Druck wird mit einem gewöhnlichen Ruhmkorff unter Einschalung von zwei Leydenerflaschen in der Capillare das »blaue« (zweite) Argonspectrum nicht mehr erhalten, sondern man erhält ein Spectrum, welches im Charakter dem rothen Argonspectrum sehr ähnlich ist (Bezirk 4806—3285). In diesem Bezirke fehlen zum Beispiel alle dem blauen Argonspectrum (Capillar 2 mm Druck, Flaschenfunken) eigenthümlichen Linien, dagegen sind zwar lichtschwach auftretend aber sehr schön definiert sämmtliche, dem rothen Argonspectrum (2 mm Druck Funken ohne Flasche) charakteristische Linien zu constatiren; auffallend ist dabei das Verhalten der Linie  $\lambda = 4702$ , welche als eine charakteristische Linie des rothen Argonspectrums, sehr lichtschwach auftritt. Das 20 mm Rohr lieferte also der Hauptsache nach ein rothes (erstes) Spectrum ob mit oder ohne Verwendung von Leydenerflaschen, aber kein blaues (zweites) und zwar mit Flaschen ein incompleteres rothes Spectrum als ohne Flaschen, indem zum Beispiel die erwähnte lichtschwache Linie 4702 im 20 mm Rohr beim Ausschalten der Flaschen sofort wieder lichtstark und deutlich hervortritt.

Das rothe Argonspectrum tritt also annähernd constant, bei Verwendung eines Inductoriums ohne Flaschen in Röhren von 20 mm bis 2 mm Druck auf und zwar bei hohem Druck reiner als bei geringem Drucke (unter 2 mm); bei 0.1 mm tritt sogar ein Funken ohne Flaschen ein Gemisch von blauem und rothem Argonspectrum auf, welches bei andauerndem Gebrauche des Rohres immer mehr in das blaue Spectrum übergeht, während der Druck im Innern des Rohres von selbst sinkt.

Unsere Tafeln II und III zeigen deutlicher als Worte es vermögen, die Änderungen, die Veränderungen im Aussehen des »rothen« Argonspectrums (Funken ohne Flaschen) bei der Änderung des Druckes von 2 mm bis 0.1 mm. Da unmittelbar darunter das »blaue« Argonspectrum (bei 5 mm Druck und mit Leydenerflaschen) in genauer Orientirung der Linien reproducirt ist und auf Tafel II, Nr. 2 das »blaue« Argonspectrum bei 2 mm Druck, so ist das Phänomen genügend klar gelegt.

Das zweite Argonspectrum ist mit zwei kleineren Leydenerflaschen bei 20 mm Druck nicht zu erhalten, sondern es tritt in diesem Falle ein incompletes rothes Argonspectrum auf; schon bei 10 mm Druck ändert sich dieses Verhalten, indem bereits mit kleinen Flaschenfunken das blaue Argonspectrum auftritt (gilt für den Bezirk  $\lambda = 4806—3285$ ), welches bei 5, 2 und 1 mm Druck frei von Linien des rothen Argonspectrums wird.

Aus den heliographischen Tafeln ist klar ersichtlich, dass das blaue Mischspectrum, wie man es beim Durchschlagen des Inductionsfunken ohne Flaschen durch Argonrohre von 0.1 mm Druck erhält, nicht identisch ist mit dem reinen (»blauen«) zweiten Argonspectrum im 5 mm-Rohre (Tafel III) und 2 mm-Rohre (Tafel II) mit Flaschenfunken.

Das charakteristische Verhalten des »ersten« und »zweiten« Argonspectrums im sichtbaren Theile zeigt unsere Abbildung Tafel III, Nr. 8 und 9, woselbst auch das im Nachfolgenden beschriebene »weisse« Argonspectrum reproducirt ist.

### Das Spectrum der »weiss« leuchtenden Capillare; III. Spectrum des Argongases.

Schaltet man in die secundäre Wickelung des Inductoriums (grosser Ruhmkorff) eine grössere Zahl von kräftigen Olecondensatoren ein und arbeitet mit starken Strömen, so beginnt die Capillare der zum

Versuche verwendeten Plücker'schen Röhre in hellem weissen Lichte zu leuchten und das Rohr wird stark erhitzt.

Aus diesem letzteren Grunde gehen die verwendeten Röhren in zahlreichen Fällen bald zu Grunde. Man kann diesem Übelsande durch Verwendung von Röhren, deren Drahteinschmelzstellen sehr sorgfältig gekühlt wurden, abhelfen; solche Röhren halten dann auch stundenlange aus und gestatten es, die erforderlichen Beobachtungen anstellen und längere Expositionen durchführen zu können.

Argonröhre, in denen das Gas unter geringem Drucke ( $1-5\text{ mm}$ ) steht, zeigen unter diesen Verhältnissen das ziemlich reine zweite Spectrum des Argons nebst einen Zuwachs von Linien (s. o.); die Capillare leuchtet bläulichweiss (anstatt blau) was auf eine Änderung der relativen Helligkeitsvertheilung der Spectrallinie zurückzuführen ist.

Bei  $20\text{ mm}$  dagegen wird die Farbe des Lichtes der Capillare blendend weiss und das Rohr sendet nunmehr das dritte Argonspectrum aus. Dieses dritte »weisse« Argonspectrum zeigt starke blaue und grüne Linien und im Roth bei Gelb ein continuirliches Spectrum, sowie verbreiterte Linien, so dass die Farbe des Lichtes, welches die Capillare des Rohres unter obigen Umständen aussendet, durch die Zusammenwirkung dieser Strahlen eine blendend weisse wird.

Merkwürdigerweise ändert sich das Aussehen des Argonspectrums unter obigen Verhältnissen am stärksten im rothen, gelben und grünen Bereiche, sobald man die grossen Oelcondensatoren einschaltet, indem diese Bereiche auf den ersten Blick grosse Verschiedenheiten vom ersten und zweiten Spectrum des Argons zeigen (siehe Tafel III, 7, 8, 9). Es tritt im Roth und Gelb ein continuirliches Spectrum auf welches nur mehr Reste der Linien des ersten und zweiten Argonspectrums enthält und zwar treten diese Linien verschwommen auf und zeigen Verschiebungen. Diese Linien sind zum Theile solche, welche dem ersten und zweiten Argonspectrum gewöhnlich zukommen, zum Theil solche, welche wohl im zweiten nicht aber im ersten Argonspectrum zu sehen sind. Dagegen konnten wir im orangegelben bis grünen Bereiche des dritten Argonspectrums niemals Linien auffinden, welche sonst nur im ersten nicht aber im zweiten Argonspectrum auftreten. Für die stärker brechbaren Bereiche lässt sich aber diese scheinbare Regelmässigkeit der Beziehungen der drei Argonspectren unter einander nicht mehr aufrecht erhalten.

Sonderbarerweise bleiben aber viele scharfe Argonlinien vom Grün und Blau angefangen ( $\lambda = 5114$  siehe Tafel III) im dritten Spectrum deutlich erhalten, welche in analoger Intensitätsvertheilung im zweiten und theilweise auch im ersten Argonspectrum vorkommen, während entsprechend ebenso scharfe und helle Linien des letzteren im rothen und gelben Spectralbezirke beim dritten Spectrum sehr zurücksinken und durch ein continuirliches Spectrum verdrängt werden. Es ist ferner bemerkenswerth, dass bei  $20\text{ mm}$  Druck im dritten Argonspectrum starke Verbreiterungen der Linien auftreten, manchmal nach beiden Seiten der Linien, manchmal nur einseitig gegen Roth zu verschwommen und im Ganzen verschoben, das heisst die Wellenlängen haben sich geändert, sind grösser geworden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Humphrey und Mohler haben in jüngster Zeit »Beobachtungen über den Effect des Druckes auf die Wellenlängen im Bogenspectrum gewisser Elemente« (Astrophysical Journal 1896, S. 114, Februar Nummer) veröffentlicht, welche analoge Ergebnisse bezüglich des Bogenspectrums gewisser Elemente enthalten. Wir haben unsere Arbeit: Eder und Valenta »Über die verschiedenen Spectren des Argons« im November 1895 abgeschlossen und am 19. December 1895 der Kais. Akad. der Wissensch. vorgelegt, in deren Schriften dieselbe veröffentlicht wurde (als »vorläufige Mittheilung«) und konnten daher von der Arbeit Humphrey und Mohler's keine Kenntniss haben, welche erst im Februarhefte des genannten amerikanischen Journal veröffentlicht wurde und im April 1896 zu unserer Kenntniss gelangte. Die genannte Arbeit der beiden Autoren hat die Veränderungen, welche das Bogenspectrum bei höherem als Atmosphärendruck erleidet, zum Gegenstande, während sich unsere Arbeit mit den auffallenden Veränderungen befasst, welche die Wellenlängen einzelner Argonlinien im Plücker'schen Rohre bei  $20\text{ mm}$  Druck unter Variation der elektrischen Entladungsform erleiden, ohne dass hiebei Umkehrungserscheinungen eintreten würden. Wir sind der Ansicht, dass es für die verschiedenen Elemente je einen kritischen Zustand bezüglich des Druckes und der elektrischen Entladungsform gibt, bei welchen sich die Linien verbreitern, einseitig verschwommen werden und dann ihre Wellenlängen ändern. Bei manchen Spectren oder Liniengruppen scheint die totale Verbreiterung der Linien früher einzutreten, bevor die Linienverschiebung erfolgt und dann lässt sich das letztere Phänomen nicht beobachten. In anderen Fällen tritt der kritische Zustand, bei welchem der Druck und die Erregungsform die Änderungen bewirkt, früher ein als die totale Verbreiterung der Linien und dann lassen sich die Phänomene der Linienverschiebung in Folge Änderung der Wellenlängen deutlich beobachten, wie uns dies beim Argon gelang.

Diese ersten Linien des grössten theils aus verbreiterten bandartigen Linien (Streifen) bestehenden Spectrums des weissen Lichtes der Capillare im 20 mm-Rohre, gehören theilweise dem rothen Spectrum des Argons an und coincidiren mit diesen gänzlich, zum Beispiel 4348, 4272, 4228, 4198, 4164, 4158, nur sind sie im weissen Spectrum breit; andere dem gewöhnlichen rothen Argonspectrum charakteristische Linien fehlen im «weissen» Spectrum gänzlich oder werden sehr lichtschwach, zum Beispiel die Linien 4510, 4044, 3949. Dagegen finden sich viele Linien des blauen Spectrum vor; ja sogar die meisten verbreiterten Linien des weissen Argonspectrum (20 mm Druck Flaschenfunke mit grossen Condensatoren) sind verbreiterte Linien des zweiten (blauen) Spectrum (siehe die Tafeln); manche coincidiren vollkommen, andere sind verschoben und zwar deutlich verschoben, viel mehr als einer einseitigen Verbreiterung zukommen würde, denn dieselben fallen in ihrer vollen Breite ausserhalb der correspondirenden Linie im «blauen» Argonspectrum.

Die Verschiebung des «weissen» Argonspectrum respectue der betreffenden Linien im Vergleich zu dem rothen und blauen Argonspectrum ist nicht bei allen Linien gleich, sie schwankt bei demselben Spectrum von beiläufig 0.3 bis 1 Angström'sche Einheit, wobei es möglich ist, dass bei sehr stark verbreiterten Linien, welche oft einseitig verbreitert sind, die Messung (Mitte oder im anderen Falle Maximum der Intensität) ein beträchtlicher Beobachtungsfehler unterlaufen kann, welcher vielleicht innerhalb dieser Schwankungen liegt. Trotzdem wir uns diese Schwierigkeit vor Augen hielten, glauben wir dennoch die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass nicht alle verschobenen Linien um denselben Betrag verschoben sind, sondern dass diese Verschiebung in engen Grenzen variiert.

Die Linien des «weissen» Argonspectrum, welche gegen das weniger brechbare Ende verschoben sind, also längere Wellenlänge und starke Verbreiterung erfuhr, finden sich auch im zweiten (blauen) Argonspectrum wieder. Es ist aber eine bemerkenswerthe Thatsache, dass im dritten («weissen») Argonspectrum eine grosse Anzahl von Linien derselben Wellenlängen blieben, welche sowohl im ersten als auch im zweiten Argonspectrum vorkommen. Wenn auch diese Constanz der überwiegenden Anzahl jener Linien zukommt, welche sich auch im ersten Argonspectrum finden, so ist dies doch keineswegs charakteristisch dafür, weil wie erwähnt, auch einige dem zweiten Spectrum charakteristische Linien sich ebenso verhalten. Bemerkenswert ist aber die Thatsache, dass die constant bleibenden Linien fast ausnahmslos ziemlich scharf bleiben; selbst wenn eine Verbreiterung eintritt, ist dieselbe nur eine theilweise, denn es bleibt ein scharfer Kernstrich, während die verschobenen bandenartig verschwommen sind. Es ist bemerkenswerth, dass alle Verschiebungen der Linien, welche wir beobachteten, nach der Seite der längeren Wellen (gegen Roth) zu erfolgen und dass B. Galitzin<sup>1</sup> in seinen Beobachtungen über die «Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien» zu der Schlussfolgerung gelangt, dass bei diesem Phänomen erzwungene elektro-magnetische Schwingungen vorliegen, welche hauptsächlich zur Entstehung längerer Wellen führen, wenn auch unter gewissen Bedingungen kürzere Wellen sich ergeben können. Galitzin spricht lediglich von der einseitigen Verbreiterung der Spectrallinien, welche in der Regel mit grösserer Dichte der Gase und bei steigender Temperatur eintritt, wobei durch die grössere Geschwindigkeit und Energie der Moleküle sowohl ihre Zusammenstösse häufiger werden, als auch ihre Nahrung und somit die zu erzwingende Beeinflussung zunimmt. Wenn auch Galitzin das viel weiter gehende von uns zuerst unzweifelhaft nachgewiesene Phänomen der wahren und gänzlichen Verschiebung der Wellenlängen von Spectrallinien nicht in den Kreis seiner Beobachtungen ziehen konnte, weil es ihm eben unbekannt war, so erscheint uns dennoch der Hinweis auf diese theoretischen Erwägungen mit Bezug auf die von uns aufgefundenen Spectralscheinungen am Platze zu sein.

Es ist zu bemerken, dass dem Doppler'schen Principe zufolge sich die Wellenlänge des Lichtes entsprechend ändert, wenn der leuchtende Körper sich mit einer Geschwindigkeit, die nicht verschwindend klein ist zu der des Lichtes, dem Beobachter nähert oder sich von ihm entfernt. Man zieht (durch Umkehrung dieses Satzes) aus der mehrfach beobachteten Verschiebung von Spectrallinien bei astro-

<sup>1</sup> Wiedemann. Annal. der Physik. 1893, S. 78. Zeitschrift f. phys. Chemie 1893, S. 681.

physikalischen Beobachtungen Schlussfolgerungen, indem man annimmt, dass entsprechend der Verschiebung der Spectrallinie eine Bewegung der Lichtquelle in der Richtung der Sehlinie erfolgt sei. Dieser Rückschluss wird nun seine allgemeine Gültigkeit nicht mehr behalten dürfen, weil wir nachgewiesen haben, dass Änderungen der Wellenlänge auch durch innere Spectralphänomene (unabhängig von einer Bewegung der Lichtquelle) verursacht werden können.

Der Bau des dritten Argonspectrums ist aus unseren Abbildungen, sowie aus den sorgfältigen, in unseren Tabellen angeführten Wellenlängenbestimmungen ersichtlich.

Wir wollen hier nur auf einige Merkmale des dritten Argonspectrums aufmerksam machen. Es fehlen in demselben sehr viele jener Linien, welche für das erste Argonspectrum charakteristisch sind; z. B. die Linien  $\lambda = 4702, 4628, 4596, 4522, 4510, 4335, 4251, 4046, 3947, 3834, 3649$ . Andere Linien des ersten Argonspectrums sind aber erhalten geblieben, z. B. die Linien  $\lambda = 4272, 4259, 4200, 4198, 4190, 4182, 4164, 4158, 4044$ . Die Doppellinie des Mischspectrums  $\lambda = \begin{cases} 4158 \\ 4156 \end{cases}$  enthält z. B. die weniger brechbare Komponente ( $\lambda = 4158$ ), die eine sehr starke Linie im ersten Spectrum ist, sie sinkt an Intensität im zweiten Spectrum bedeutend, gewinnt aber wieder im dritten Spectrum und bleibt scharf, ohne die Wellenlänge zu ändern. Die andere Komponente ( $\lambda = 4156$ ) ist im ersten Spectrum unsichtbar, wird im zweiten Spectrum sehr intensiv, verliert aber im dritten Spectrum nicht nur völlig ihre Schärfe, sondern verschiebt sich unter starker Verbreiterung nach Roth um eine Angström'sche Einheit. Dies ist aber nicht bei allen analog auftretenden, respective bezüglich ihres Helligkeitswertes in den einzelnen Linien sich ähnlich verhaltenden Linien der Fall; z. B. bleiben gar manche Linien des zweiten Argonspectrums, welche in diesem heller als im ersten auftreten, im dritten Spectrum scharf hell und behalten die constante Wellenlänge bei. Es würde zu weit führen, wenn wir alle die von uns beobachteten Fälle hier anführen und discutiren wollten und wir verweisen diesbezüglich auf unsere Tabellen III. Dieses ungleichmässige Verschwinden mancher Linien im dritten Spectrum, welches nach der relativen Intensität der Linien im ersten und zweiten Spectrum nicht zu erwarten wäre, namentlich aber das scheinbar regellose Verhalten einzelner Liniengruppen bezüglich der Verbreiterung und Änderung der Wellenlängen dürfte wohl ein Fingerzeig dafür sein, dass das erste, zweite und dritte Argonspectrum nicht nur Spectren verschiedener Ordnung sind, sondern dass vielmehr zweierlei Gase vorhanden sind, deren spectrales Verhalten bei Änderung des Druckes und der elektrischen Erregung bald den einen und bald den anderen Bestandtheil in seinen charakteristischen Eigenschaften hervorreten lässt.

### Allmähliges Verschwinden des dritten Spectrums bei sinkendem Drucke.

Bei 10 bis 15 mm Druck ist das Phänomen des dritten Argonspectrums ähnlich demjenigen bei 20 mm jedoch gehen die charakteristischen Erscheinungen bei sinkendem Drucke verloren; bei 5 mm sieht man nur mehr die Überreste des verbreiterten Linienspectrums, gemischt mit einer überwiegenden Anzahl scharfer Linien.

Es wäre noch zu erwähnen, dass im dritten Argonspectrum bei 20 mm manche rothe Argonspectrumlinien bestehen geblieben sind, während bei 2 bis 3 mm Druck die rothen Argonspectrallinien spurlos verschwinden, wenn man grosse Oelcondensatoren einschaltet, wie dies zur Hervorbringung des dritten Argonspectrums bereits geschildert wurde.

### Polispectren des Argons.

Die Untersuchung der Polispectren des Argons erschien uns von besonderer Bedeutung, da Lord Rayleigh und Ramsay (s. a. O.) erwähnten, »dass, wenn der Strom durch eine Inductionsspule in einer Richtung durch das Gas geleitet wird, das Ende der Capillarröhre, welches dem positiven Pole zugewendet ist, in rötherer, das dem negativen Pole zugewendete Ende in blauer Farbe erscheint.« Sie berufen sich

hiebei auf Baly's Angaben<sup>1</sup>, welcher sagt: »Wenn ein elektrischer Strom durch die Mischung zweier Gase geleitet wird, so trennen sie sich und das eine erscheint in dem negativen Lichte«. Dem zu Folge würde sich nach Rayleigh und Ramsay, der Schluss, dass das, was wir Argon nennen, in Wahrheit ein Gemisch zweier Gase ist, welche bisher noch nicht getrennt werden konnten, sich aus obigem Verhalten ergeben.

Auch Crookes<sup>2</sup> schreibt: »Ich habe gelegentlich eine Röhre voll Argon in so empfindsamem Zustande gehabt, dass die Farbe der einen Seite einmal roth, und sobald der Strom nach der anderen Seite gewendet wurde, blau war. Die Inductionsspulen, die durch einen ununterbrochenen Strom gespeist werden, sind in Bezug auf die Polarität des inducirten Stromes niemals symmetrisch und jede kleine Unregelmässigkeit in den metallischen Elektroden der Vacuumröhren wirkt auch wie ein Ventil; die rothe Farbe wird durch den negativen die blaue durch den positiven Funken hervorgerufen.« Nach diesen Schilderungen erscheint es am ersten Blick wohl kaum gerechtfertigt daran zu zweifeln, dass das »rothe« und das »blaue« Argon-spectrum verschiedenen Potentialladungen zukommen; trotzdem nahmen wir dies keineswegs als erwiesen an, weil die genannten Forscher ja stets nur von der Farbe der Argonröhren sprechen, aber es unterliessen das Glimmlicht an den Polen direct zu untersuchen. Unser Zweifel wurde dadurch bestärkt, dass wir erkannten, dass das bläuliche Glimmlicht an beiden Elektroden beim Argon in Röhren von 1—2 mm Druck mit Funken ohne Flaschen keineswegs identisch mit dem blauen Lichte der Capillare sei, welches nach dem Einschalten, selbst von kleinen Flaschen, auftritt. Es schien uns dagegen möglich, dass beim Polwechsel das bläuliche Glimmlicht ins Innere der Capillare vorschreiten könne und dann das rothe Capillarlucht verdrängt und umgekehrt, ohne dass dieses bläuliche Licht identisch sein müsste mit dem indigoblauen Lichte der durch Flaschenfunken erhaltenen Capillare. Ein solches Vorschreiten des Glimmlichtes ist z. B. beim Stickstoff nachgewiesen.<sup>3</sup>

Zur Entscheidung dieser und ähnlicher sich aufdrängenden Fragen konnte nur die directe Ausmessung der Glimmlichtspectren am positiven und negativen Pol im Funken mit und ohne Flaschen führen. Wir wählten zu diesen Versuchen Argonröhren von der in Fig. 1 angegebenen Form und einen Druck von 2 mm, da bei diesem Drucke das Hin- und Herschwancken des »rothen« und »blauen« Argonspectrum am leichtesten eintritt.

Im unreinen (stickstoffhaltigen) Argon ist das Auftreten des Polglimmlichtes mit jenem einer orangegelben Lichterscheinung verbunden (siehe unten), welche, wenn nur wenig Stickstoff vorhanden war, bei andauerndem Durchschlagen des Funken in dem Masse verschwindet, als der Stickstoff von den Elektroden absorbt wird. In reinen Argonröhren treten gleichfalls Glimmlichterscheinungen auf, und zwar sind die weiten Theile der Röhren von fluctuirenden Lichtmassen erfüllt, deren Helligkeit gegenüber jener des Lichtes in der Capillare eine mehr oder weniger geringe ist, und welche auch eine andere Farbe als die Letztere aufweisen.

Wir suchten zunächst die Frage zu entscheiden, ob das Argon am positiven und negativen Pole verschiedene Spectren gibt (wie der Stickstoff) oder nicht. Zu diesem Zwecke ermittelten wir die Pole unseres Ruhmkorff in dem wir den Funken direct über einer Bromsilberplatte im Dunkeln überschlagen liessen und dadurch die bekannten Entladungsfiguren erhielten, so dass wir sicher sein konnten an welchem Pole die positiven und an welchem die negativen Entladungen dominiren; hierauf wurden die Potentialladungen in der Vacuumröhre derartig spectralanalytisch untersucht, dass das zufällige Eintreten des Capillarlichtes in den Spectralapparat ganz ausgeschlossen war. Das Glimmlicht allein gelangte bei dieser Anordnung und Verwendung oben angegebenen Röhrenform in den Condensator; alles andere war abgeblendet.

Allerdings ist das Glimmlicht so schwach, dass man dasselbe nur schwer photographiren kann, und dies dürfte die Ursache sein, dass derartige Untersuchungen bisher wohl nur selten durchgeführt worden

<sup>1</sup> Proc. Phys. Soc. (1893), S. 147.

<sup>2</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 1895, S. 371.

<sup>3</sup> Hasselberg, zur Spectroskopie des Stickstoffs. Mém. de l'Acad. imp. des Sc. de St. Pétersbourg. Tom. XXXII, Nr. 15 (1885).

sind; aber wir konnten mit Hilfe unseres lichtstarken Gitterapparates und sehr lichtempfindlicher Trockenplatten, diese Aufgabe durchführen, wobei wir trotzdem sehr lange belichten mussten.

Wir untersuchten Glimmlichterscheinungen bei Anwendung von Inductionsstrom mit und ohne Einschaltung von Leydenerflaschen, und zwar im 2 mm Rohr, weil dieses »rothes« und »blaues« Argonlicht beideneinander gut wiedergibt. Es wurde vom Blau,  $\lambda = 4806$ , bei (Ultraviolett)  $\lambda = 3263$ , photographirt und es konnte nicht die geringste Verschiedenheit der Spectren am positiven und negativen Pole bemerkt werden, weder beim »rothen« noch beim »blauen« Argonlicht (mit oder ohne Flaschen). Es kamen nach zwölfstündiger Belichtung in allen diesen Fällen die Spectren gut und reichlich aussexponirt auf der photographischen Platte zum Vorschein, und zwar zeigten sich die Spectren des rothen Argonglimmlichtes am positiven und negativen Pole ganz identisch, sowohl bezüglich der Linienzahl, als auch der relativen Intensität der Linien. Auch die beiden Polspectren des »blauen« Argonlichtes (mit Leydenerflaschen) waren unter sich vollkommen identisch.

Um zu zeigen, dass unsere Spectrumphotographien des Glimmlichtes sehr schöne Definition und vollkommene Klarheit aufweisen, reproduciren wir eine dieser Aufnahmen (Glimmlichterscheinung am positiven Pol ohne Flaschen. Expositionszeit: 12 Stunden) in Tafel II.

### Verschiedenheit des Glimmlichtspectrums des »rothen« und »blauen« Argonlichtes (1. und 2. Argonspectrum).

Das die weiten Theile der Vacuumröhre erfüllende Glimmlicht bleibt beim Polwechsel constant, ändert sich aber beim Einschalten und Ausschalten der Leydenerflaschen in den secundären Stromkreis. Schon äusserlich macht sich — analog wie bei der Farbe der leuchtenden Capillare — auch beim Glimmlicht eine Farbenänderung bemerkbar, je nachdem man mit oder ohne Flaschen arbeitet. Es ist auffallend, dass das Glimmlicht bläulich ist, wenn die Capillare vom roth leuchtenden Argon erfüllt ist und röthlich, wenn die Capillare das blaue Argonlicht (bei Einschaltung von Flaschen) gibt. Die Spectrumphotographie (von  $\lambda = 4806$  bis  $\lambda = 3263$ ) gibt genauen Aufschluss über die Verschiedenheit der beiden Glimmlichtphänomene und zeigt uns, dass diese beiden Glimmlichtphänomene in sehr merkwürdiger Weise in Beziehung mit dem Lichte der Capillare stehen. Das Glimmlicht des ersten Argonspectrums bei 2 mm Druck enthält alle Hauptlinien und alle Mittellinien des Spectrums der blau leuchtenden Capillare (des zweiten Argonspectrums)! Während im Glimmlichte charakteristische Linien des ersten Argonspectrums (in der Capillare) völlig fehlen, wie z. B. die Linien  $\lambda = 4702, 4596, 4522$ , oder stark geschwächt erscheinen, wie 4251, 3834, bleiben andere Linien des ersten Argonspectrums im Glimmlichte gleichzeitig hell und deutlich vorhanden, z. B.

4335 } 4272, 4266, 4259, 4251, 4200, 4198, 4190, 4182, 4164, 4158, 4044, 3949, 3947,  
4332 }

(Diese kommen im Glimmlicht, sowie rothen Capillarlucht des 1. Argonspectrums vor.) Weil aber dazu mit unerwarteter Helligkeit manche Linien des blauen Argoncapillarlichtes kommen, wie z. B.

4545, 4277, 4131, 4104, 3946, 3944, 3850, 3561, 3559, 3545,

so ändert sich das Aussehen mancher Liniengruppen des genannten Glimmlichtspectrums sehr, so dass es ganz merklich von jenem der roth leuchtenden Capillare verschieden ist und sich mehr dem Spectrum der blau leuchtenden Capillare nähert. Beim Glimmlichte des zweiten Argonspectrums tritt bei vielen Linien das Gegentheil ein, indem nämlich keine der stärkeren Linien des 1. Argonspectrums fehlt, manche Linien des 2. Argonspectrums sogar schwächer sind als im Glimmlichtspectrum des 1. Argonspectrums, während viele Linien des zweiten Argonspectrums aber auch im blauen (zweiten) Argon-Glimmlichtspectrum vorkommen. Somit correspondirt das Glimmlicht nirgend mit dem Capillarlucht und damit wird auch die Hypothese Wüllners, dass das Capillarlucht eine Summe des schwachen Lichtes im weiten Theile der Röhre (Glimmlicht) ist, hinfällig.

Nachstehende Tabelle II gibt in übersichtlicher Darstellung die Resultate, wie sie mit demselben Rohre Anwendung desselben Stromes mit und ohne Leydenerflaschen die Glimmlicht- und Capillarlichtspektren ergeben. Wenn auch in dieser Tabelle die Zahlen von Columne III und IV nicht völlig mit den in der grossen Tabelle III angegebenen Intensitäten der Linien des ersten und zweiten Argonspectrums übereinstimmen, so geben wir auch die nicht vollkommen übereinstimmenden Ziffern absichtlich dennoch hier an. Der Grund hierfür liegt darin, weil die Intensitätsziffern unmittelbar am selben Rohre beobachtet wurden, mit welchem die in Columne I und II angestellten Beobachtungen gemacht worden sind. Die kleinen Unterschiede in der Intensitätsangabe sind darauf zurückzuführen, dass die 2 mm-Argonröhren das erste Argonspectrum nicht völlig rein geben und dass somit kleine Abweichungen in der Intensität thatsächlich vorhanden gewesen sind; ferner ist zu berücksichtigen, dass es schwer ist mit der 10 theiligen Scala die Intensitäten völlig übereinstimmend zu schätzen. Dennoch ist der Intensitätsvergleich der bald stärker auftauchenden Linien im Glimmlicht und in der Capillare mit oder ohne Flaschen aus unserer Tabelle leicht möglich und diese Tabelle gestattet es, sich über diese Verhältnisse ein klares Bild zu machen.

Im Glimmlichtspectrum des Argons taucht eine sehr starke Linie  $\lambda = 3961.63$  auf und eine zweite, welche mit der Argonlinie  $\lambda = 3944$  fast coincidirt. Es sind dies zwei Aluminiumhauptlinien ( $\lambda = 3961.68$  und  $3944.16$ ), welche wahrscheinlich deshalb auftreten, weil der Spectralapparat direct gegen die Aluminiumelektrode gerichtet war.

Tabelle II.

I		II		III		IV		Anmerkungen
Glimmlicht ohne Flasche 2 mm	J.	Glimmlicht mit 2 kleinen Flaschen 2 mm	J.	Rothess Capillarllicht ohne Flasche 2 mm	J.	Blaues Capillarllicht mit Flasche 2 mm	J.	
4806	1	4806	5	4806	5	4806	6	**
4765	5	4765	3	4765	3	4765	6	*
4736	1	4736	5	4736	4	4736	6	*
4727	2	4727	4	4727	2	5727	6	*
—	—	4702*	2	4702	1	—	—	*
4658	4	4658	3	4658	3	4658	6	*
4628	4	4628	4	4628	4	—	—	*
4609	5	4609	4	4609	5	4609	6	*
—	—	4596*	2	4596	4	—	—	*
4590	4	4590	4	4590	3	4590	5	**
4579	5	4579	5	4579	3	4579	6	**
4545	5	4545	4	4545	3	4545	6	**
—	—	4522*	3	4522	4	—	—	*
4510	5	4510*	5	4510	6	—	—	*
4482	4	4482	4	4482	1	4482	6	*
4475	3	4475	1	4475	1/2	4475	3	*
4431	4	4431	6	4431	5	4431	7	*
4430	3	4430	5	4430	4	4430	6	*
4426	6	4426	5	4426	3	4426	5	*
4401	3	4401	6	4401	3	4401	4	*
4400	3	4400	6	4400	3	4400	4	*
4376	4	4376	4	—	—	4376	1	*
4375	2	4375	2	—	—	4375	1	*
4371	5	4371	5	4371	2	4371	5	**
4370	5	4370	5	4370	2	4370	5	*
4348	6	4348	5	4348	5	4348	8	*
4345	3	4345*	4	4345	5	4345	2	*
4335	3	4335*	5	4335	4	—	—	*
4333	5	4333	5	4333	5	—	—	*

\* Charakteristisch für das 1. Spectrum des Argons.  
 \*\* Charakteristisch für das 2. Spectrum des Argons.

\* Charakteristisch für das 1. Spectrum des Argons.  
\*\* Charakteristisch für das 2. Spectrum des Argons.

[illegible]

I.		II.		III		IV		Anmerkungen
Glimmlicht ohne Flasche 2 mm	J.	Glimmlicht mit 2 kleinen Flaschen 2 mm	J.	Roths Capillarlicht ohne Flasche 2 mm	J.	Blaues Capillarlicht mit Flasche 2 mm	J.	
3581	5	3581	5	—	—	3581	6	
3576	1	3576	1	3576	1	3576	5	
3565	1	3565	1	3565	1	3565	6	
3561	5	3561	5	3561	2	3561	6	*
3559	5	3559	5	3559	2	3559	3	*
3546	2	3546	2	3546	2	3546	4	*
3545	2	3545	2	3545	2	3545	4	*
—	—	3535	4	—	—	3535	2	*
3514	2	3514	5	—	—	3514	5	*
3511	2	3511	2	—	—	3511	3	*
3509	2	3509	2	3509	2	3509	3	*
3491	6	3491	6	3491	3	3491	6	*
3476	2	3476	4	3476	2	3476	4	*

\* Charakteristisch für das 2. Spectrum des Argons.

Über das spectrale Verhalten von stickstoffhaltigem Argon.

Wir liessen das aus zur Verfügung stehende Argongas in zwei Serien von Röhren durch Herrn Götze in Leipzig fallen. Bei der zweiten Serie wurde das wieder aufgefangene Gas verwendet und waren dabei sehr geringe Mengen Stickstoff in dasselbe gelangt.

In der That gab das letzte Argon in Vacuumröhren bei 2—3 mm Druck gefällt zu Beginn des Durchschlagens des Funkens ein gelbliches Glimmlicht im weiten Theile des Rohres, aber dieses Licht verschwand nach wenigen Minuten des Funkendurchschlagens ebenso, wie Andeutungen des Quecksilberspectrum und es trat das blaue und rothe Argonlicht in der Capillare des Rohres prächtig hervor. Bei Röhren, welche mit Gas von höherem Drucke gefällt waren (5 bis 20 mm), hielt das orangegelbe Licht länger an und während dieser Zeit konnten auch durch Ein- und Ausschalten von Flaschen beim Durchschlagen des Funkens den Wandel vom blauen ins rothe Argonlicht in der Capillare nicht erzielt werden. Erst nach stundenlangem Durchschlagen des Funkens (mit Flaschen) war das Gas soweit gereinigt, dass die charakteristischen Argonerscheinungen in der Capillare auftraten. Dies dauerte bei unseren Aluminiumelektroden beim 2 mm-Rohre beiläufig zwei Stunden, beim 20 mm-Rohre 8 bis 12 Stunden und es konnte überhaupt nur durch sehr kräftige Funken, welche die Aluminiumelektroden ins beginnende Glühen versetzten, diese Selbstreinigung des Röhreninhaltes erfolgen. Es soll hier bemerkt werden, dass bei geringem Drucke die Wände der Röhren rasch sich mit einem Platin- respective Aluminiumspiegel bedecken, während dies bei grösserem Druck nur langsam geschieht.

Wir untersuchten das Spectrum derartig frisch gefüllter Röhren und fanden im 20 mm- und 10 mm-Rohre stets nur das reine Stickstoffspectrum und nicht die Spur der charakteristischen blauen und ultravioletten Argonlinien, welche bei reinem Argon überaus kräftig hervortreten. Daraus geht hervor, dass thatsächlich kleine Verunreinigungen von Stickstoff das Erscheinen des Argonspectrum verhindern. (Über Collie und Ramsay's, Untersuchungen s. w. unten).

Bei andauerndem Durchschlagen des Flaschenfunkens tritt das Argonspectrum immer reiner hervor. Im blauen bis ultravioletten Theile des ersten Argonspectrum sind es namentlich die Linien  $\lambda = 4702$ , 4628, 4596, 4522, 4510, 4345, 4335, 4272, 4266, 4259 insbesondere die Gruppe 4200 bis 4158, ferners 3949 und 3947, welche neben anderen schwachen Linien hervortreten. Beim längeren Durchschlagen des Funkens bleiben nur mehr die Kanten der Stickstoffbanden übrig, welche ebenfalls bald verschwinden und dem reinen Argonspectrum Platz machen.

In Stickstoff aus atmosphärischer Luft dargestellt, konnten wir niemals Argonlinien entdecken, so sehr wir uns auch bemühten. Es werden offenbar die kleinen Argonmengen total durch den Stickstoff erdrückt

und eine allmähliche Entfernung des Stickstoffs durch tagelanges Durchschlagen des Funkens gelang uns nicht soweit, dass wir das Auftreten des Argonspectrum hätten constatiren können. Der Grund dürfte darin gelegen sein, dass in zugeschmolzenen Vacuumröhren zu Folge der Absorption des Stickstoffes die Verdünnung sehr langsam, aber dennoch, an den Glühlichterscheinungen kenntlich, steigt und schliesslich eine so hohe Grenze erreicht, dass das Argon keine günstigen Bedingungen für das Auftreten der dasselbe charakterisirenden Spectren findet. Die Anwesenheit selbst kleiner Mengen von Stickstoff ruft grosse Veränderungen im Argonspectrum hervor, wie Rayleigh und Ramsay angeben und später Collie und Ramsay<sup>1</sup> weiter ausführten. Sie beobachteten, dass in einem Rohre mit Platinelektroden das Stickstoffspectrum verschwindet, wenn die elektrischen Entladungen vier Stunden lang einwirken gelassen wurden. Auch Magnesiumelektroden entfernen alle Spuren von Stickstoff, doch wird aus dem Magnesium Wasserstoff entwickelt (der wahrscheinlich schon früher vom Magnesium absorbtirt worden war).

Auch Crookes beobachtete die Absorption von Stickstoffspuren aus Argon in Vacuumröhren, wenn das Platin<sup>2</sup> legte sich am Glase des Rohres an und absorbtirte den rückständigen Stickstoff. Ähnlich kann man das Argon durch längeres Durchleiten reinigen, wenn man Aluminiumelektroden verwendet, welche auch den Sauerstoff absorbiren.<sup>3</sup>

Irgend welche Coincidenz der vielen Argonlinien mit den Stickstofflinien des Stickstoffspectrum erster und zweiter Ordnung (Banden und Linien spectrum) konnten wir nicht nachweisen und es ist uns nicht gelungen, auch nur die Spur eines Bandenspectrum beim Argon zu erhalten, was bei anderen Elementen in der Regel gelingt. Das Verhalten des Argons ist in dieser Beziehung ein ähnliches, wie jenes des Wasserstoffes, bei welchem die Spectren verschiedener Ordnung stets Linien spectrum sind. Ubrigens ist der Nachweis, dass dem Argon im Ultraviolett ein so helles linienreiches Spectrum zukommt, insofern bemerkenswerth, als der Stickstoff in diesen Bezirken eine äusserst geringe Lichtkraft

<sup>1</sup> J. N. Collie und Ramsay stellten sorgfältige Untersuchungen an, um zu ermitteln, welche Beimengung an einem fremden Bestandtheil ein Gas haben kann, ohne dass seine spectroscopischen Merkmale verschwinden. Es ergab sich, dass das Spectrum manchen Gases bei bestimmter Beimengung eines fremden Gases verschwindet, aber bei einer weiteren Verdünnung wieder auftritt. Sie untersuchten namentlich Helium und Argon nebst Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Bezüglich des Argons fanden sie, dass ein Theil Stickstoff in 1200 Theile Argon bei einem Drucke von 1 mm noch erkennbar ist, bei Verminderung des Druckes auf 0.2 mm erlischt das Stickstoffspectrum. Viel schwieriger ist der Nachweis kleiner Mengen von Argon im Stickstoff erkennen kann. Während ausserordentlich kleine Mengen von Wasserstoff und Stickstoff im Argon, sowie auch im Helium spectroanalytisch erkennbar sind, so ist es umgekehrt nicht möglich, kleine Mengen von Argon und Helium in den erstgenannten Gasen zu erkennen, sondern es müssen grössere Mengen Argon und Helium vorhanden sein, um nachweisbar zu sein. Ebenso ist ein grosser Gehalt von Helium bei Gegenwart von Argon erkennbar (z. B. 25 Percent Helium bei 0.09 bis 0.02 mm Druck ist eben noch nachweisbar, bei 3 bis 5 mm Druck aber verschwinden die Heliumlinien bereits, bei 1.7 mm Druck gehen sich 80 Percent Helium noch deutlich zu erkennen); im Argonspectrum ist die orangegelbe Linie und die erste grüne Gruppe der Argonlinien sehr beständig. Zum Nachweis des Heliums ist die gelbe Linie ( $D_2$ ) wenig geeignet wegen ihrer Coincidenz mit einer der gelben Stickstoffbanden. Dagegen sind die grünen Heliumlinien beständiger und leichter zu identifiziren. Bei abnehmendem Druck nimmt im reinen Heliumspectrum die gelbe Linie rascher an Lichtstärke ab als die grünen Linien (Zeitschrift f. phys. Chemie. Bd. 19, S. 701).

Friedländer Hess während längerer Zeit durch Argon, welches vermuthlich etwas Helium enthielt, den Funken schlagen (Platinelektroden); es verschwand allmählich das Argonspectrum, das Spectrum des Capillare war nur mehr das zweite Argonspectrum (wie wir dies früher schon beschrieben haben, Eder und Valenta), dann war das Argonspectrum fast ganz verschunden und ein Platinspiegel bedeckte einen Theil der Röhre, dann blitzte die gelbe Heliumlinie  $D_2$  auf und verschwand bald, weshalb Friedländer schloss: das Platin reagirt nach längerer Einwirkung auf Helium, ähnlich, wie dies Troost und Ouyard für Magnesium (Comptes rend. Bd. 121, S. 394) und Brauner für Alumin um (Chem. News. Bd. 71, S. 217) nachgewiesen haben. (Zeitschrift f. phys. Chemie. Bd. 19, S. 665). — Vergl. auch Muggdan, Argon und Helium (Stuttgart 1896, bei F. Enke).

<sup>2</sup> Crookes nennt dies »elektrische Verdampfung« (Vergl. d. diesbez. Abhandl. »Roy. Soc. Proc. 1891, Bd. 50, S. 88). Interessant ist die Beobachtung, welche wir mit Aluminiumelektroden bei unseren Argonuntersuchungen wiederholt machten. Bei Röhren von 3 mm Druck und Aluminiumelektroden bildet sich beim Gebrauche sehr rasch ein metallischer spiegelnder Beleg der Innenwände und die negative Elektrode beginnt selbst bei Verwendung von nicht besonders hochgespannten Inductionsströmen zu glühen und glüht dann, wenn der Strom ausgeschaltet wird, kurze Zeit nach. Bei diesem Vorgange schmilzt die Drahtelektrode zu einem kleinen Klumpchen zusammen, ohne dass die Röhre sonst Schaden leiden würde.

unter sonst gleichen Verhältnissen aufweist und sich derartig anders verhält, dass man wohl zu der Annahme berechtigt ist, dass Stickstoff und das Argon nicht zu verwandten Elementengruppen gehören. Friedländer<sup>1</sup> erwähnt, dass die violette Linie  $\lambda = 4200$  entweder dem Argon und Stickstoff gemeinsam sei oder dass der Stickstofflinie  $\lambda = 4200$  eine Argonlinie so nahe liege, dass sie nur um Hundertel  $\mu$  differieren. Aus unseren Messungen ergibt sich deutlich, dass die fragliche Linie keine einfache, sondern eine intensive Argondoppellinie von der Wellenlänge  $\lambda = \begin{cases} 4200.79 \\ 4198.40 \end{cases}$  ist (wie bereits Crookes wahrnahm), welche in dem reinen Argonspectrum stets vorkommt, jedoch nur im ersten Argonspectrum zu grosser Helligkeit gelangt, dagegen im zweiten Spectrum stark zurückbleibt, was besonders von der brechbareren Componente gilt. Im Stickstoffspectrum finden sich, wie Hasselberg<sup>2</sup> nachwies, mehrere Linien an einer eng benachbarten Stelle (von der Wellenlänge  $4201.7$ ,  $4201.0$ ,  $4200.3$  im positiven Bandenspectrum, reducirt auf Rowlands Normalspectrum), welche bei geringer Dispersion den Eindruck einer stark mit der obigen Argonlinie coincidirenden Linie machen, während tatsächlich keine Coincidenz vorhanden ist.

#### **Einfluss von Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Quecksilberdampf auf das Argonspectrum.**

Wasserdampf ist dem Argonspectrum schädlich, selbst wenn nur kleine Mengen (zu Folge unvollkommenen Trocknens beim Evacuiren) vorhanden sind. Es entsteht beim Durchschlagen des Funkens alsbald Wasserstoff, welcher die Farbe des Argonrohrs ändert und so constant auftritt und das Spectrum dominiert, dass man sogar die Farbenänderung von Roth in Blau beim Einschalten von Leydenflaschen nicht mehr wahrnimmt. Die Wasserstofflinien treten kräftig hervor und die Argonlinien kommen kaum zum Vorschein. Es ist also nöthig, das Argon vor dem Fällen in die Röhren mit Hilfe von Phosphorperoxyd sorgfältigst zu trocknen. In ähnlicher Weise wirken Spuren von Kohlenwasserstoffen störend. Wir verklebten die Röhren mittels Canadabalsam mit den als Verschluss dienenden Quarzplatten, welche auf den vorbereiteten Rand der Röhren aufgeschliffen waren. Die Spuren von Kohlenwasserstoff, welche beim Evacuiren der Röhren aus dem schon längere Zeit erhärteten Canadabalsam ins Innere des Rohres drangen, änderten die Farbe der Argonröhren beim Durchschlagen des Funkens und waren im höchsten Grade störend, so dass wir mit solchen Röhren das äusserste Ultraviolett mit dem Quarzspectrographen nicht feststellen konnten. Dies gelang uns erst mit Röhren, welche einen Quarzconus mit planparallelen Flächen besaßen, der sorgfältig eingeschliffen und nur mit äusserst wenig Talg gefettet worden war.

Die kleinen Spuren von Quecksilberdampf, wie sie unter Umständen beim Evacuiren der Röhren mit der Quecksilberpumpe in die Argonröhren gelangen, stören uns nicht; jedoch konnten wir das Auftreten einiger weniger Quecksilberhauptlinien beobachten. Stark und auffallend trat nur im brechbarsten Theile des ersten Argonspectrums die starke Quecksilberlinie  $\lambda = 2536.7$  auf; wir erwähnen dies, weil das Auftauchen dieser Linie vielleicht zu Irrthümern Anlass geben könnte. Diese Quecksilberlinie verschwindet aber beim Einschalten von Flaschen und es bleibt nur das 2. Argonspectrum übrig.

#### **Über die günstigste Beobachtungsart zur Identifizirung von Argon.**

Soll in Gasgemischen Argon nachgewiesen werden, so ist dasselbe vom Stickstoff mittels der Rayleigh'schen Methode zu trennen, nachdem vorher das Gas sorgfältigst getrocknet und etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe durch Verbrennen im Kupferoxydrohre und Absorption der Kohlensäure und des Wassers entfernt worden sind. Die Sammelgefässe, sowie das Quecksilber müssen sorgsam getrocknet sein; ebenso ist das Gas nach der Behandlung mit glühendem Magnesium von Wasserstoff und Wasser zu befreien. Der erstere wird

<sup>1</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 1896, S. 661.  
<sup>2</sup> Watt, Index of Spectra.

Ferners kann man Röhren bei 5 mm Druck füllen, welche besonders zur Aufnahme des ersten Argon-spectrums dienen, jedoch sind derartige Röhren entbehrlich. Eventuell können noch Röhren mit 20 mm Druck hergestellt werden, welche zur Herstellung des dritten Argonspectrums dienen, wobei zu hoffen ist, dass fremde Gase, welche bei diesem Drucke noch keine Verbreiterungs- oder Verschiebungshänomene aufweisen, deutlicher neben Argon hervortreten.

(Wellenlänge der Linien der Argonspectren, bezogen auf Rowland's Normalspectrum.)

[illegible]

<sup>1</sup> Der Gehalt eines Gases an Feuchtigkeit und Stickstoff kann zu Irthümern Veranlassung geben, weil eine schwache Farbenänderung der Capillare beim Ein- und Ausschalten der Flaschen und Variabilität der grünen, rothen und blauen Linien auftritt, indem je nach der Art der elektrischen Erregung bald das Wasserstoff- und bald das Stickstoffspectrum domirt. Bei einiger Übung ist aber ein Irrthum ausgeschlossen, insbesondere wenn man sich der photographischen Methoden bedient.

Crookes		Kayser		Eder und Valenta	
Argon- spectrum (1. Spec- trum)	Argon- spectrum (2. Spec- trum)	Argon- spectrum (1. Spec- trum)	Argon- spectrum (2. Spec- trum)	reines I. spectrum (rothes Argon- spectrum)	reines II. spectrum (blaues Argon- spectrum)
5803	5803	5803	5803	5803	5803
5771	5771	5771	5771	5771	5771
5746	5746	5746	5746	5746	5746
5683	5683	5683	5683	5683	5683
5651	5651	5651	5651	5651	5651
5610	5610	5610	5610	5610	5610
5567	5567	5567	5567	5567	5567
5557	5557	5557	5557	5557	5557
5520	5520	5520	5520	5520	5520
5501	5501	5501	5501	5501	5501
5496	5496	5496	5496	5496	5496
6143	6143	6143	6143	6143	6143
6099	6099	6099	6099	6099	6099
6050	6050	6050	6050	6050	6050
6045	6045	6045	6045	6045	6045
6038	6038	6038	6038	6038	6038
6025	6025	6025	6025	6025	6025
6013	6013	6013	6013	6013	6013
5999	5999	5999	5999	5999	5999
5987	5987	5987	5987	5987	5987
5943	5943	5943	5943	5943	5943
5928	5928	5928	5928	5928	5928
5912	5912	5912	5912	5912	5912
5889	5889	5889	5889	5889	5889
5882	5882	5882	5882	5882	5882
5860	5860	5860	5860	5860	5860
5834	5834	5834	5834	5834	5834
5802	5802	5802	5802	5802	5802
5772	5772	5772	5772	5772	5772
5701	5701	5701	5701	5701	5701
5691	5691	5691	5691	5691	5691
5682	5682	5682	5682	5682	5682
5659	5659	5659	5659	5659	5659
5651	5651	5651	5651	5651	5651
5649	5649	5649	5649	5649	5649
5641	5641	5641	5641	5641	5641
5639	5639	5639	5639	5639	5639
5637	5637	5637	5637	5637	5637
5635	5635	5635	5635	5635	5635
5624	5624	5624	5624	5624	5624
5621	5621	5621	5621	5621	5621
5618	5618	5618	5618	5618	5618
5607	5607	5607	5607	5607	5607
5600	5600	5600	5600	5600	5600
5597	5597	5597	5597	5597	5597
5582	5582	5582	5582	5582	5582
5572	5572	5572	5572	5572	5572
5559	5559	5559	5559	5559	5559
5534	5534	5534	5534	5534	5534
5529	5529	5529	5529	5529	5529
5525	5525	5525	5525	5525	5525
5506	5506	5506	5506	5506	5506
5496	5496	5496	5496	5496	5496

[illegible]

[illegible]

ziemlich scharf, nach beiden Seiten hin gleichmässig verlaufend

[illegible]

<sup>1</sup> Diese Linien führt Kayser nur in seiner älteren Tabelle (Chemical News), nicht aber in den späteren (Sitzungsber. der Berliner Akad.).

<sup>1</sup> Diese Linien treten nur bei starkem Flaschenfunken auf, fehlen aber im normalen 2. Spectrum.  
<sup>2</sup> Tritt nur in stärksten Flaschenfunken auf, coincidirt nicht mit 3980·24 vom 1. Spectrum.

<sup>1</sup> Diese Linien (3800 und 3795) treten nur bei sehr starkem Flaschenfunken auf, kommen aber im normalen 2. Spectrum nicht vor.

Crookes			Kaiser			Eder und Valenta		
»rothes« Argon- spectrum (1. Spec- trum)	λ	z	»rothes« Argon- spectrum (2. Spec- trum)	λ	z	»rothes« Argon- spectrum (1. Spec- trum)	λ	z
—	3770.5	1	—	3770.72	2	—	3770.80	4
—	3760.0	8	—	3766.29	2	—	3766.30	5
—	3729.8	10	—	3733.12	1	—	3729.52	3
—	3738.5	3	—	3735.54	1	—	3738.04	8
—	3738.03	1	—	3738.09	3	—	3738.04	5
—	3743.81	1	—	3743.95	1	—	3743.76	6
—	—	—	—	—	—	—	3745.48	8
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—						

<sup>1</sup> Diese Linien führt Kayser nur in seinen älteren Tabellen (Chemical News), nicht aber in den späteren (Sitzungsber. der Berliner Akad.).

31

<sup>1</sup> Diese Linie (3391) tritt nur bei sehr starkem Flaschenfunken auf, kommt aber im normalen 2. Spectrum nicht vor.

[illegible]

[illegible]

\* Ist eine Quecksilber  
Hauptlinie, welche im  
Geisslerrohr stark auftritt  
und von Spuren Hg.-Dampf  
herrührt.

[illegible]

Crookes		Kayser		Eder und Valenta	
λ	μ	λ	μ	λ	μ
»rothes« Argon- spectrum (1. Spec- trum)		reines I. Argon- spectrum (rothes spectrum)		Misch- spectrum des I. u. 2. Spectrums	
»blaues« Argon- spectrum (2. Spec- trum)		»blaues« Argon- spectrum (2. Spec- trum)		Weisses III. Spectrum 20 mm Druck Öl- condensator	
λ	μ	λ	μ	λ	μ
2372.0		2372.0		2372.0	
2369.4		2369.4		2369.4	
2367.1		2367.1		2367.1	
2364.2		2364.2		2364.2	
2362.9		2362.9		2362.9	
2361.9		2361.9		2361.9	
2360.2		2360.2		2360.2	
2358.5		2358.5		2358.5	
2357.7		2357.7		2357.7	
2355.1		2355.1		2355.1	
2354.3		2354.3		2354.3	
2353.7		2353.7		2353.7	
2350.6		2350.6		2350.6	
2346.7		2346.7		2346.7	
2345.4		2345.4		2345.4	
2344.4		2344.4		2344.4	
2339.9		2339.9		2339.9	
2337.8		2337.8		2337.8	
2333.2		2333.2		2333.2	
2331.7		2331.7		2331.7	
2328.2		2328.2		2328.2	
2324.7		2324.7		2324.7	
2319.5		2319.5		2319.5	
2318.0		2318.0		2318.0	
2317.6		2317.6		2317.6	
2316.5		2316.5		2316.5	
2314.0		2314.0		2314.0	
2309.4		2309.4		2309.4	
2307.5		2307.5		2307.5	
2305.8		2305.8		2305.8	
2302.1		2302.1		2302.1	
2300.9		2300.9		2300.9	
2300.3		2300.3		2300.3	
2295.4		2295.4		2295.4	
2293.0		2293.0		2293.0	
2292.2		2292.2		2292.2	
2290.6		2290.6		2290.6	
2289.9		2289.9		2289.9	
2288.8		2288.8		2288.8	
2287.1		2287.1		2287.1	
2285.8		2285.8		2285.8	
2284.0		2284.0		2284.0	
2283.3		2283.3		2283.3	
2282.6		2282.6		2282.6	
2275.3		2275.3		2275.3	
2275.0		2275.0		2275.0	
2272.7		2272.7		2272.7	
2269.8		2269.8		2269.8	
2268.7		2268.7		2268.7	
2267.1		2267.1		2267.1	
2265.2		2265.2		2265.2	
2263.0		2263.0		2263.0	
2257.9		2257.9		2257.9	
2256.6		2256.6		2256.6	
2255.4		2255.4		2255.4	
2254.4		2254.4		2254.4	
2252.4		2252.4		2252.4	
2251.5		2251.5		2251.5	
2249.4		2249.4		2249.4	
2246.1		2246.1		2246.1	
2243.7		2243.7		2243.7	
2241.8		2241.8		2241.8	
2241.1		2241.1		2241.1	
2237.9		2237.9		2237.9	

Crookes			Kayser			Eder und Valenta																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
λ	z	Argon-spectrum (1. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Argon-spectrum (2. Spec-trum)	λ	z	Arg

im »blauen Argonspectrum:

$$\left. \begin{array}{l} 4401 \\ 4371 \\ 4228 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 4370 \\ 4227 \\ 4072 \cdot 58 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 4400 \\ 4370 \\ 4072 \cdot 18 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 4227 \\ 4072 \cdot 18 \\ \text{etc. etc.} \end{array} \right. \text{siehe Tabelle.}$$

Wir ermittelten die charakteristische Linienvertheilung im ersten und zweiten Spectrum, und bemerken, dass in den Bezirken von  $\lambda = 4333$  bis  $4381$ , keine coincidirende gemeinsame Hauptlinie ( $\lambda = 4333$ ) vorkommt, wie Crookes irrthümlich annimmt, sondern benachbarte Liniengruppen verschiedener Wellenlänge. Ähnliches ist im Bezirke  $4046$  bis  $3948$  der Fall, ferner bei  $\lambda = 4044$  im ersten Argonspectrum und bei  $\lambda = 4043$  im zweiten Argonspectrum, welche völlig verschiedene Hauptlinien beiderlei Spectren sind und nicht coincidiren, während Crookes eine coincidirende Linie  $\lambda = 4044$  annimmt und auch bei der Doppelinie des ersten Argonspectrum  $\lambda = \left. \begin{array}{l} 3949 \\ 3947 \end{array} \right\}$  und der Doppelinie des zweiten Argonspectrum  $\lambda = \left. \begin{array}{l} 3946 \\ 3944 \end{array} \right\}$ , welche Crookes als eine einzige starke coincidirende Linie annimmt etc. etc. Die Crookes'sche Linie  $\lambda = 4422 \cdot 5$  (10) wurde in dieser Intensität im blauen Argonspectrum weder von uns noch von Kayser beobachtet, sondern nur als schwache Linie erhalten.

Die Crookes'sche Linie des ersten Argonspectrum  $\lambda = 3904 \cdot 5$ , von welchem Kayser sagt, dass sie bei ihm fehle, ist nach unserer Ansicht mit der von uns gemessenen Linie  $\lambda = 3900 \cdot 04$  identisch, denn wir beobachteten dieselbe mit der ziemlich grossen Intensität (4); da jedoch diese Linie im zweiten Spectrum eine benachbarte Linie  $\lambda = 3907 \cdot 80$  findet und im Mischspectrum beide auftreten, so hat Crookes wahrscheinlich die Mitte mit  $\lambda = 3904$  gemessen. In ähnlicher Weise dürfte die von Crookes mit  $\lambda = 5746$  als intensive Linie des ersten Spectrum angegebene Linie, welche Kayser nicht auffinden konnte, auf eine ungenaue Messung derselben von uns mit  $\lambda = 5739 \cdot 87$  bestimmten Linie zurückzuführen sein, denn diese Linie ist die hellste in diesem Bezirke. Professor Kayser erwähnt, dass er die Crookes'sche Linie des zweiten Spectrum  $\lambda = 4938$  ( $i = 10$ ) nicht finden konnte; wir beobachteten an dieser Stelle zwei ziemlich helle Linien:  $\lambda = 4943 \cdot 17$  ( $i = 4$ ) und  $4933 \cdot 49$  ( $i = 6$ ), welche bei Anwendung grosser Condensatoren an Helligkeit gewinnt und im rothen Spectrum zurücktritt (s. unsere Tabelle). Wahrscheinlich hat Crookes diese beiden benachbarten Linien für eine einzige gehalten und den Mittelwerth approximativ mit  $\lambda = 4938$  angegeben, welche Verwechslung allerdings bei Anwendung von Gitterspectrographen kaum möglich ist. Die beigegebenen heliographischen Tafeln, welche Facsimile unserer photographischen Bilder sind, dürften eine wesentliche Erleichterung für das weitere Studium des Argonspectrum abgeben und einen willkommenen Behelf zur Identifizirung dieses Spectrum bilden. Sie illustriren insbesondere gut die von uns wiederholt betonten Schwankungen des Argonspectrum, welche die Vermuthung bestärkt, dass das Argon kein einfacher Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zwei Elementen sei. Wir glauben, dass aus unserer Arbeit Andeutungen zu entnehmen sind, welche den Liniengruppen der einen oder der anderen hypothetischen Componente angehören könnten.

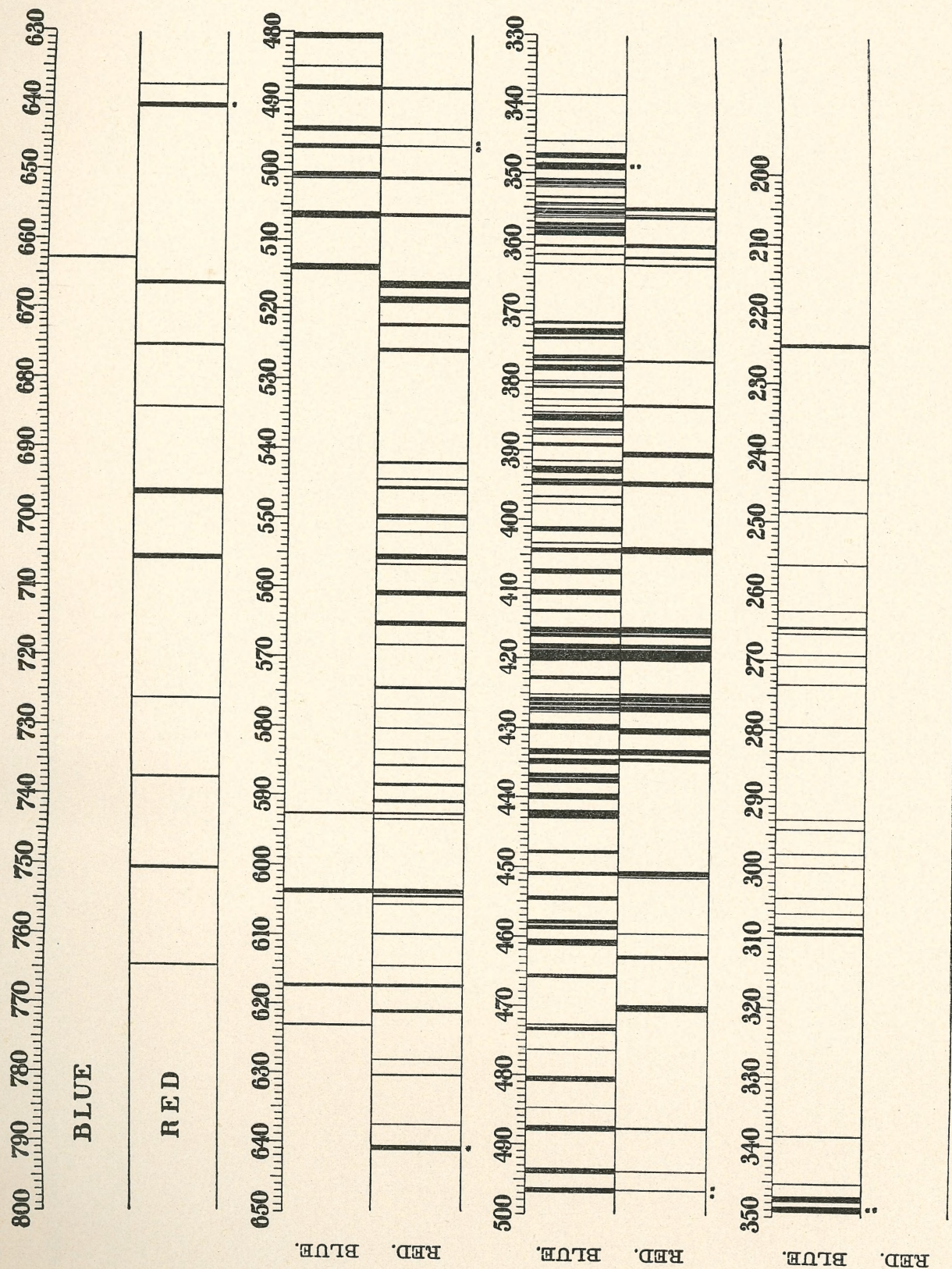
Wien, Photochemisches Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsvorfahren.



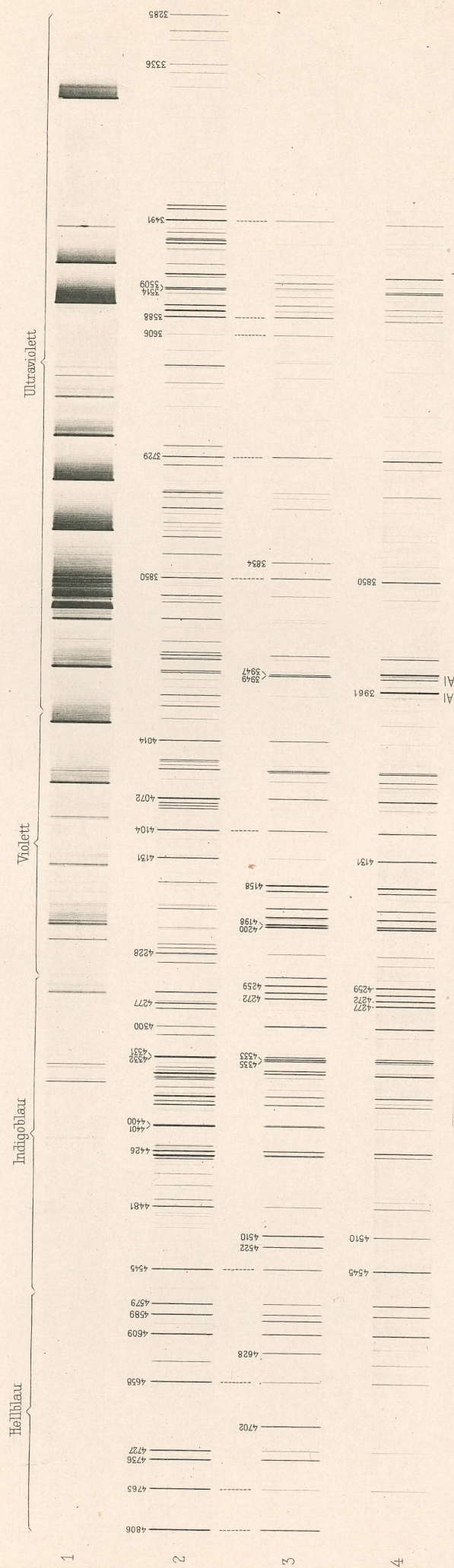
Crookes.

Phil. Trans., 1895.

THE SPECTRA OF ARGON.



Spectren von Stickstoff und Argon.



1. Bandenspectrum des Stickstoffs (3 mm Druck), ohne Flasche.
2. Blaues oder zweites Argonspectrum (2 mm Druck), mit Flasche.
3. Rotes oder erstes Argonspectrum (2 mm Druck, dasselbe Rohr wie vorher), ohne Flasche.
4. Glimmlicht-Spectrum im ersten Argonspectrum (ohne Flasche) am positiven Pol (2 mm Druck).  
Sämtliche Spectren sind von zweiter Ordnung, hinter grünlichem Glasfilter photographirt und unter sich genau orientirt.